

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L13: Entry 1 of 1

File: DWPI

Apr 23, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-255339  
DERWENT-WEEK: 199626  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hard coating film prodn. - by irradiating introduced gas ions onto substrate while metal ion source is actuated, subsequently reacting together to deposit onto substrate

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ)

PRIORITY-DATA: 1994JP-0241404 (October 5, 1994)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>08104976</u> A	April 23, 1996		022	C23C014/06

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 08104976A	October 5, 1994	1994JP-0241404	

INT-CL (IPC): B23 B 27/14; B23 P 15/28; C23 C 14/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08104976A  
BASIC-ABSTRACT:

At least one kind of gas including N2 or C e.g. methane gas and ammonia gas, in introduced into the gas ion source (10) via the gas introduction system (5), and the gas ions are radiated onto the substrate (1), while the metal ion source (9) is actuated to radiate metal ions, e.g. TiN ions onto the substrate (1), whereby the gas ions and the metal ions are reacted together and cpd. e.g. TiN nitride, is deposited onto the substrate (1).

USE - Used to mfr. the hard coating film, which has min. abrasion loss in a time to work some hard material, and has strong adhesivity against the substrate.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08104976A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/33

DERWENT-CLASS: M13 P54 P56  
CPI-CODES: M13-E02;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-104976**

(43)Date of publication of application : **23.04.1996**

(51)Int.Cl.

**C23C 14/06**  
**B23P 15/28**  
**// B23B 27/14**

(21)Application number : **06-241404**

(71)Applicant : **MITSUBISHI ELECTRIC CORP**

(22)Date of filing : **05.10.1994**

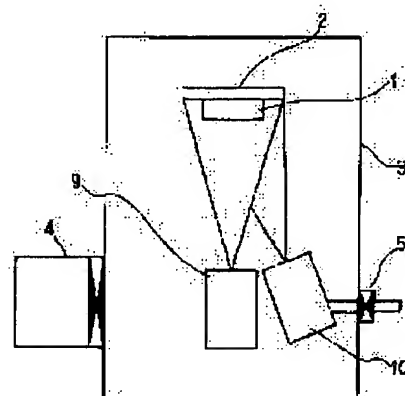
(72)Inventor : **ITO HIROMOTO**  
**KAJITA NAOYUKI**  
**HANAI MASAHIRO**

## (54) **HARD COATING FILM, AND ITS PRODUCTION AND VAPOR DEPOSITION OF HARD COATING DEVICE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hard coating film which wears less in spite of working of a hard material, has a high adhesion property to a base material and is workable with good accuracy in spite of high hardness, a process for producing this film as well as a vapor deposition device for the hard coating film.

CONSTITUTION: Gases contg. at least  $\geq 1$  kinds of gaseous nitrogen or carbon elements, such as gaseous nitrogen, gaseous methane and gaseous ammonia, are introduced into a gaseous ion source 10 by a gas introducing system 5 and the base material 1 is irradiated with the gaseous ions. On the other hand, a metal ion source 9 is operated to irradiate the base material 1 with the ions of metallic materials, such as titanium ions. The gaseous ions and the metal ions react on the base material 1 and titanium nitride, etc., are formed on the base material 1. As a result, the hard coating film which has the high adhesion property to the base material, is continuously changeable in film compsn., is small in film distortion and substantially prevents the peeling of the film during the cutting is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the vacuum evaporation equipment of the hard coating film formed in this machine part front face, its manufacture method, and a hard coating film, in order to realize a hard coating film, its manufacture method and the vacuum evaporation equipment of a hard coating film, and reinforcement of the machine part as which degrees of hardness, such as metal mold, a cutting tool, or bearing, and abrasion resistance are required especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is used as a hard coating film with which TiN, aluminum 2O<sub>3</sub>, and a diamond-like carbon film protect the front face of cutting tools, such as a drill, and the storage of a magnetic disk unit from the former. Drawing 32 is the outline cross section of an ion plating system shown in many problems and the cure against a trouble (management development pin center, large publication section) in thin film production technology. As for a base material and 2, in drawing, 1 is [ a base-material electrode holder and 3 ] DC power supplies to which in a vacuum tub and 4 a gas feed system and 6 impress an evaporation source to a base material 1, and, as for 7, the exhaust air system of the vacuum tub 3 and 5 impress bias voltage to it. [0003] First, after it exhausts the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, the conventional ion plating system is constituted as mentioned above, an evaporation source 6 is worked, and heats an evaporation material (titanium) and evaporates it. On the other hand, if nitrogen gas is introduced by the gas feed system 5, an evaporation material will carry out a nitriding reaction in nitrogen gas atmosphere, a titanium nitride will adhere on a base material 1, and as shown in drawing 33, the titanium-nitride film 8 which is a hard coating film will be formed. If negative bias voltage is impressed to the base-material electrode holder 2 by DC power supply 7 at this time, since the ionized evaporation material will be accelerated and incidence will be carried out to a base material 1, it becomes possible to raise adhesion force a little.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the hard coating film formed by ion plating system which was mentioned above, when exfoliating from a tool front face during cutting or processing stiff material especially, wear became intense and there was a trouble of it becoming impossible for a tool life to become extremely short or to process parts with a sufficient precision. Moreover, since a metal evaporation source was used, only upward vacuum evaporation was able to be performed and it needed to fix to the vacuum tub bottom even if the base material became a heavy lift, the strong base-material electrode holder needed to be manufactured. It was made in order that this invention might solve such a trouble, and it aims at adhesion with a tool acquiring high hard coating film also with a high degree of hardness and its manufacture method. Furthermore, it aims at obtaining the vacuum evaporation equipment of the hard coating film which puts a base material on the bottom and makes downward vacuum evaporation possible.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Invention concerning the 1st term of a claim of this invention is the hard coating film with which the base-material front face was coated, and this hard coating film consists of TiN<sub>x</sub> (0 < x < 1) to which nitrogen composition changes from the above-mentioned base material toward the front face of a hard coating film.

[0006] As for invention concerning the 2nd term of a claim of this invention, a hard coating film contains at least one sort of the mixed crystal of the mixed crystal of Ti, Ti, and Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N and Ti<sub>2</sub>N, and TiN.

[0007] As for invention concerning the 3rd term of a claim of this invention, a hard coating film contains the mixed crystal of TiC.

[0008] The ground layer on the front face of a base material of invention concerning the 4th term of a claim of this invention is a Ti layer 1 micrometer or less.

[0009] Invention concerning the 5th term of a claim of this invention prepares the surface-protection layer which consists of a TiN layer 1 micrometer or less in the front face of a hard coating film.

[0010] Invention concerning the 6th term of a claim of this invention consists of material of the AlN system replaced by the metallic element chosen from the group which consists of aluminum, W, Cr, Zr, B, and Si, WN system, a CrN system, a ZrN system, BN system, and a SiN system instead of a hard coating film being Ti.

[0011] Invention concerning the 7th term of a claim of this invention is the hard coating film with which the base-material front face was coated, and this hard coating film is TiC<sub>x</sub> (0 < x < 1) to which carbon composition changes from the above-mentioned base material toward the front face of a hard coating film.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0012] As for invention concerning the claim octavus term of this invention, a hard coating film contains at least one sort of the mixed crystal of Ti, Ti, and TiC, and TiC.

[0013] The ground layer on the front face of a base material of invention concerning the 9th term of a claim of this invention is a Ti layer 1 micrometer or less.

[0014] Invention concerning the 10th term of a claim of this invention prepares the surface-protection layer which consists of a TiN layer 1 micrometer or less in the front face of a hard coating film.

[0015] The vacuum tub by which the degree of vacuum predetermined in invention concerning the 11th term of a claim of this invention was held, The base material arranged in this vacuum tub, and the rolling mechanism turning around this base material, It is carried out face to face and prepared in the base-material temperature control mechanism which heats or cools the above-mentioned base material, and the vacuum evaporatio side of the above-mentioned base material, and has one source of a gas ion which dissociates or ionizes the gas containing at least one or more kinds of metallic elements, and the mixed gas of a nonmetallic element, and irradiates the above-mentioned base material.

[0016] The vacuum tub by which the degree of vacuum predetermined in invention concerning the 12th term of a claim of this invention was held, The base material arranged in this vacuum tub, and the rolling mechanism turning around this base material, The metal ion source which is countered, carried out and prepared in the base-material temperature control mechanism which heats or cools the above-mentioned base material, and the vacuum evaporatio side of the above-mentioned base material, dissociates or ionizes the gas containing at least one or more kinds of metallic elements, and irradiates the above-mentioned base material, It is prepared in the vacuum evaporatio side of the above-mentioned base material face to face, and has the source of a gas ion which dissociates or ionizes the mixed gas of a nonmetallic element, and irradiates the above-mentioned base material.

[0017] Invention concerning the 13th term of a claim of this invention turns the vacuum evaporatio side upward, and arranges a base material.

[0018] Invention concerning the 14th term of a claim of this invention carries out the vacuum evaporatio side sideways, and arranges a base material.

[0019] Invention concerning the 15th term of a claim of this invention performs vacuum evaporatio, moving the source of a gas ion, or a metal ion source.

[0020] Invention concerning the 16th term of a claim of this invention establishes the 1st bias means which carries out bias of the base material to predetermined voltage, establishes the 2nd bias means which carries out bias of the base material to ground potential or an electronegative potential by this 1st bias means, and carries out bias of the source of a gas ion to predetermined voltage, and carries out bias of the source of a gas ion to potential higher than the potential of the above-mentioned base material by this 2nd bias means.

[0021] Invention concerning the 17th term of a claim of this invention carries out bias of the source of a gas ion to low potential from the potential of a base material by the 2nd bias means.

[0022] Invention concerning the 18th term of a claim of this invention establishes the 1st bias means which carries out bias of the base material to predetermined voltage, establishes the 2nd bias means which carries out bias of the above-mentioned base material to ground potential or an electronegative potential by this 1st bias means, and carries out bias of the metal ion source to predetermined voltage, and carries out bias of the above-mentioned metal ion source by this 2nd bias means highly or lower than the potential of the above-mentioned base material.

[0023] Invention concerning the 19th term of a claim of this invention establishes the 3rd bias means which carries out bias of the source of a gas ion to predetermined potential, and carries out bias of the above-mentioned source of a gas ion by this 3rd bias means highly or lower than the potential of a base material.

[0024] The 1st, the 2nd, and 3rd bias meanses of invention concerning the 20th term of a claim of this invention are DC power supply which impress direct current voltage or the bias voltage by which half-wave rectification was carried out.

[0025] Invention concerning the 21st term of a claim of this invention is AC power supply to which voltage positive in the 2nd and 3rd bias meanses or negative is impressed by turns the shape of a step, and in the shape of a sine wave.

[0026] Invention concerning the 22nd term of a claim of this invention heats a base material by irradiating the ion generated in the source of a gas ion on a base-material front face in the acceleration energy of the ion about 50 - 10 keV, and the amount of ion of about 10-1000mA.

[0027] Invention concerning the 23rd term of a claim of this invention controls composition of a hard coating film by changing the rate of the metal or metal ion accelerated and conveyed within the vacuum tub, and the gas ion of the nonmetallic element accelerated and conveyed, and irradiating these at a base material.

[0028]

[Function] since it was made to change continuously nitrogen composition of the hardening layer of a titanium-nitride system in the 1st term of a claim or the 3rd term, the 7th term, and octavus term of this invention -- a base-material front face -- Ti -- since it is a rich layer, the adhesion force with a base material improves Moreover, since Ti2N with a high degree of hardness, the TiN mixolimnion, and the mixed-crystal layer with TiC are formed, a degree of hardness can be made higher than the conventional TiN. Furthermore, since composition was changed continuously, \*\*\*\* is small and the ablation under cutting cannot take place easily.

[0029] In the 4th term of a claim of this invention, and the 9th term, since Ti layer was prepared as a ground layer on the front face of a base material, the adhesion force with a hardening layer is made very high by the effect of high Ti layer of adhesion force.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[0030] In the 5th term of a claim of this invention, and the 10th term, since the TiN layer was prepared as a surface-protection layer of a hardening layer and long-term-deterioration plain-gauze cone Ti<sub>2</sub>N, a TiN mixolimnion, and a mixed-crystal layer with TiC are protected by oxidation reaction etc., the property which was excellent in the degree of hardness lasts long.

[0031] In the 6th term of a claim of this invention, it is applicable also to the hard coating film which replaced Ti with other metals.

[0032] In the 11th term of a claim of this invention, since a gas ion is driven into a base-material front face and the hard coating film was formed, the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate easily can be carried out. Since a metal ion source is not used, it becomes unnecessary moreover, to fill up a metallic material.

[0033] In the 12th term of a claim of this invention, it also becomes possible to control the crystal structure and material composition freely according to the interaction of a metal ion and a gas ion or to carry out the vacuum evaporatono of the material which is not obtained in nature.

[0034] In the 13th term of a claim of this invention, no matter it may place the source of a gas ion, or a metal ion source downward [ what ], since vacuum evaporatono is possible, the base material of a large weight is put on the vacuum tub bottom, and it also becomes possible to irradiate ion and to form membranes downward.

[0035] In the 14th term of a claim of this invention, no matter it may put the source of a gas ion, or a metal ion source on what sense, since vacuum evaporatono is possible, the base material of a large weight is put on the side attachment wall of a vacuum tub, and it also becomes possible to irradiate ion and to form membranes sideways.

[0036] In the 15th term of a claim of this invention, since vacuum evaporatono is performed moving the source of a gas ion, or a metal ion source, it becomes possible to perform uniform membrane formation, without rotating a base material.

[0037] In the 16th term of a claim of this invention, acceleration energy of a gas ion is enlarged and the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate more easily is carried out.

[0038] In the 17th term of a claim of this invention, since membranes are formed irradiating the electron which makes the source of a gas ion lower than the potential of a base material, and is generated from the anion and the source of a gas ion of a gas element, it is enlarging acceleration energy of a gas ion, and the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate more easily is carried out.

[0039] In the 18th term of a claim of this invention, and the 19th term, it is enlarging acceleration energy of a metal ion and a gas ion, and the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate more easily is carried out.

[0040] In the 20th term of a claim of this invention, and the 21st term, even if the rate of a ripple does not use a low power supply especially as a power supply which impresses bias voltage, the vacuum evaporatono of the hard coating film which drives ion into a base-material front face, and cannot exfoliate easily is carried out.

[0041] In the 22nd term of a claim of this invention, since it carries out by irradiating the ion which generated heating of a base material in the source of a gas ion, the heater which heats a base material becomes unnecessary.

[0042] In the 23rd term of a claim of this invention, since the rate of a metal ion and a gas ion is changed and these are irradiated at a base material, composition of a hard coating film can be changed continuously, \*\*\*\* is small and the ablation under cutting cannot take place easily.

[0043]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained based on drawing.

Example 1. drawing 1 is the outline cross section showing the vacuum evaporatono equipment of the hard coating film by the example 1 of this invention. In drawing, 9 is a metal ion source and 10 is a source of a gas ion. In addition, the same sign shows the same or the considerable portion among each drawing. Next, operation is explained. After exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4 first, by the gas feed system 5, the gas of the nonmetallic element containing a nitrogen element or carbon elements, such as at least one or more kinds of nitrogen gas, methane, and ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion, and the source 10 of a gas ion is worked. In the source 10 of a gas ion, while ionization meanses, such as electric discharge, ionize and decompose gas and gas ions, such as nitrogen, are irradiated at a base material 1, a metal ion source 9 is worked and the ion of metallic materials, such as titanium, is irradiated at a base material 1. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and a titanium nitride is formed on a base material 1.

[0044] At this time, film composition of the titanium-nitride system formed is [ by changing the ratio of the nitrogen gas ion which irradiates a base material 1, and a metal ion ] continuously changeable from the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN, and the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN to TiN from Ti<sub>2</sub>N from the mixed crystal of Ti to Ti, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and Ti, and Ti<sub>2</sub>N, and Ti<sub>2</sub>N. Drawing 2 is what investigated the crystallinity of the titanium-nitride film when changing and forming the ratio (Ti/N) of the nitrogen gas ion to irradiate and a metal ion in 38 from 1.3 with X-ray-diffraction-analysis equipment, and when this is seen, it turns out that it is changing to TiN>TiN+Ti<sub>2</sub>N>Ti<sub>2</sub>N as the irradiation rate of Ti increases crystallinity. Thus, composition of hard coating films, such as a titanium-nitride film, is freely controllable by the method of carrying out simultaneous irradiation of a gas ion and the metal ion.

[0045] Drawing 3 shows the composition ratio (N/Ti) dependency of a titanium-nitride film degree of hardness. If this is seen, the film degree of hardness of a titanium nitride increases while a composition ratio (X=N/Ti) increases, and X serves as the maximum degree of hardness in the 0.7 to 0.8 neighborhood. The crystallinity at this time serves as mixed crystal of TiN and Ti<sub>2</sub>N. If a composition ratio (X=N/Ti) furthermore increases, the degree of hardness would fall a little, crystallinity would be set to TiN, and the degree of hardness will be saturated this time. Thus, it is possible to form a film with a still higher degree of hardness from the conventional TiN film by the method of carrying out simultaneous irradiation of a gas ion and the metal ion.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0046] moreover -- if the tint of the film of the titanium-nitride system at this time is seen -- Ti -- that from which the rich thing serves as mixed crystal of silver, and TiN and Ti<sub>2</sub>N is skillful in the silver which gold cut, and TiN -- it becomes golden. Moreover, if the gold and carbon which were reddish when oxygen was made to mix are made to mix, it will change to an amber color. Thus, it is also possible to change a surface color tone freely by the method of carrying out simultaneous irradiation of a gas ion and the metal ion. on the other hand -- the adhesion force of a base material and the film of a titanium-nitride system -- Ti -- it becomes weak as a rich state is the strongest, nitrogen composition increases and TiN is approached.

[0047] The hard coating film formed on the example 2. base material 1 of a view 4 forms the hardening layer 11 of the titanium-nitride (TiN<sub>x</sub>) system to which nitrogen composition ( $X:0<X<1$ ) changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Next, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas or ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of nitrogen ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and a titanium nitride is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-nitride system formed is [ by making the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase ] continuously changeable from the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN, and the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN to TiN from Ti<sub>2</sub>N from the mixed crystal of Ti to Ti, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and Ti, and Ti<sub>2</sub>N, and Ti<sub>2</sub>N.

[0048] thus, composition -- continuous -- Ti to Ti, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and Ti, and Ti<sub>2</sub> from Ti<sub>2</sub>N from the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, and Ti<sub>2</sub>N -- the mixed crystal of N and TiN, and Ti<sub>2</sub> -- the hardening layer of the titanium-nitride system which nitrogen composition is increasing from the mixed crystal of N and TiN to TiN -- a base-material front face -- Ti -- since it is a rich layer, the adhesion force with a base material improves. Moreover, since Ti<sub>2</sub>N with a high degree of hardness and the TiN mixolimnion are formed in the surface layer, a degree of hardness can be made higher than the conventional TiN. Moreover, since composition was changed continuously, \*\*\*\* is small and it is hard to start the ablation under cutting. In addition, you may use for a metaled vacuum evaporation material (titanium) the source of electron beam heating which a direct electron beam is irradiated [ source ] and carries out heating evaporation instead of the metal ion source 9 of titanium.

[0049] The hard coating film formed on the example 3. base material 1 of a view 5 forms the hardening layer 12 of the titanium-nitride (TiN<sub>x</sub>) system to which nitrogen composition ( $X:0.5<X<1$ ) changes from a base material 1 toward a film front face. thus, composition -- continuous -- Ti<sub>2</sub> from Ti<sub>2</sub>N -- the mixed crystal of N and TiN, and Ti<sub>2</sub> -- in the hardening layer 12 of the titanium-nitride system which nitrogen composition is increasing from the mixed crystal of N and TiN to TiN, since Ti<sub>2</sub>N and the TiN mixolimnion from which a degree of hardness becomes the hardening layer 12 with the maximum are formed thickly, a degree of hardness can be made very higher than the conventional TiN.

[0050] The hard coating film formed on the example 4. base material 1 of a view 6 forms the hardening layer 13 which mixed TiC into the material of the titanium-nitride system to which nitrogen composition changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum layer 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Next, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the nitrogen ion and the amount of carbon ion which irradiate a base material 1 are increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and a nitriding titanium carbide is formed on a base material 1.

[0051] By making the ratio of the gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase at this time Film composition of the titanium-nitride system formed The mixed crystal of Ti to Ti, Ti<sub>2</sub>N, and TiC, It is continuously changeable from the mixed crystal of Ti, Ti<sub>2</sub>N, and TiC from the mixed crystal of TiN and TiC to TiC to Ti<sub>2</sub>N, TiC and Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N, the mixed crystal of TiN and TiC and Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC. Moreover, if the gas which contains two nitrogen elements, such as nitrogen gas, in each using the source of a gas ion at this time, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced, the ratio of the carbon composition in a film and nitrogen composition is independently controllable. Thus, since composition mixed continuously Ti<sub>2</sub>N and the TiN mixolimnion from which a degree of hardness becomes a hardening layer with the maximum, and the TiC layer with a high degree of hardness in the hardening layer of nitrogen, the nitrogen titanium which carbon composition is increasing, and TiC, a degree of hardness can be further made high. Moreover, since composition was changed continuously, \*\*\*\* is small and the ablation under cutting cannot take place easily.

[0052] The hard coating film formed on the example 5. base material 1 of a view 7 forms the hardening layer 14 of the titanium-carbide (TiC<sub>x</sub>) system to which carbon composition ( $X:0<X<1$ ) changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Next, the gas containing carbon elements, such as carbon gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of carbon ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and a titanium carbide is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-carbide system formed is continuously changeable to TiC from the mixed crystal of Ti to Ti and TiC, and the mixed crystal of Ti and TiC by making the ratio of the gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase.

[0053] thus -- the hardening layer of the titanium-carbide system which carbon composition is increasing [ composition ] from the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

mixed crystal of Ti to Ti and TiC, and the mixed crystal of Ti and TiC to TiC continuously -- a base-material front face -- Ti -- since it is a rich layer, the adhesion force with a base material improves. Moreover, since the TiC layer with a high degree of hardness is formed in the surface layer, a degree of hardness can be made higher than the conventional TiN. Moreover, since composition was changed continuously, \*\*\*\* is small and the ablation under cutting cannot take place easily. Moreover, since the material of a TiC system was used, the material of a TiN system is excelled in thermal resistance.

[0054] The hard coating film formed on the base material 1 of an example 6. octavus view is what formed the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 16 of a titanium-nitride system, and this hardening layer 16 is the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N, and TiN, and a hard coating film of the two-layer structure which consists of a layer of either TiN or TiC. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, by the gas feed system 5, the gas containing nitrogen elements, such as a nitrogen gas ion or ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion, the source 10 of a gas ion is worked, and nitrogen ion is irradiated at a base material 1. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 16 of TiN is formed on a base material 1. At this time, composition of the hardening layer 16 of the titanium-nitride system formed can be set to the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N or Ti<sub>2</sub>N, and TiN, or TiN by changing the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0055] The hard coating film formed on the example 7. base material 1 of a view 9 is what formed the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 17 of a carbonization titanium-nitride system, and this hardening layer 17 is the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N with a high degree of hardness, and TiC, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC, and a hard coating film of the two-layer structure with which it consists of a layer of TiN or TiC. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, by the gas feed system 5, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced into the source 10 of a gas ion, the source 10 of a gas ion is worked, and nitrogen ion and carbon ion are irradiated at a base material 1. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 17 of the mixed crystal of TiN and TiC is formed on a base material 1. At this time, composition of the hardening layer 17 of the titanium-nitride system formed can be made into the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiC, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC, or the mixed crystal of TiN and TiC by changing the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1. Since the hard coating film formed as mentioned above prepared the ground layer of strong Ti of adhesion force between the hardening layer and the base material, the adhesion force of a hardening layer and a base material is high, and the ablation under processing cannot take place easily.

[0056] The hard coating film formed on the example 8. base material 1 of a view 10 forms the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 11 of the titanium-nitride system to which nitrogen composition changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas or ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of nitrogen ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 11 of a titanium-nitride system is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-nitride system formed is [ by making the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase ] continuously changeable from the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN, and the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN to TiN from Ti<sub>2</sub>N from the mixed crystal of Ti to Ti, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and Ti, and Ti<sub>2</sub>N, and Ti<sub>2</sub>N.

[0057] The hard coating film formed on the example 9. base material 1 of a view 11 forms the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 13 of the carbonization titanium-nitride system to which nitrogen composition and carbon composition change from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the nitrogen ion and the amount of carbon ion which irradiate a base material 1 are increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the nitriding titanium carbide 13 is formed on a base material 1. By making the ratio of the gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase at this time Film composition of the titanium-nitride system formed The mixed crystal of Ti to Ti, Ti<sub>2</sub>N, and TiC, It is continuously changeable from the mixed crystal of Ti, Ti<sub>2</sub>N, and TiC from the mixed crystal of TiN and TiC to TiC to Ti<sub>2</sub>N, TiC and Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N, the mixed crystal of TiN and TiC and Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC. Moreover, if the gas which contains two nitrogen elements, such as nitrogen gas, in each using the source of a gas ion at this time, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced, the ratio of the carbon composition in a film and nitrogen composition is independently controllable.

[0058] The hard coating film formed on the example 10. base material 1 of a view 12 forms the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 14 of the titanium-carbide system to which carbon composition changes

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, the gas containing carbon elements, such as carbon gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of carbon ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and a titanium carbide is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-carbide system formed is continuously changeable to TiC from the mixed crystal of Ti to Ti and TiC, and the mixed crystal of Ti and TiC by making the ratio of the gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase. Since the hard coating film formed as mentioned above prepared the ground layer of strong Ti of adhesion force between the hardening layer and the base material, since composition was changed continuously, the adhesion force of a hardening layer and a base material is high and the ablation under processing not only cannot take place easily, but \*\*\*\* is small and the ablation under cutting cannot start it easily.

[0059] The hard coating film formed on the example 11. base material 1 of a view 13 forms the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 11 of the titanium-nitride system to which nitrogen composition changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked and the ion of titanium is irradiated at a base material 1. Next, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas or ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of nitrogen ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 11 of a titanium-nitride system is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-nitride system formed is [ by making the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase ] continuously changeable from the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN, and the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN to TiN from Ti<sub>2</sub>N from the mixed crystal of Ti to Ti, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and Ti, and Ti<sub>2</sub>N, and Ti<sub>2</sub>N. Next, the surface-protection layer 18 which consists of an about 1-micrometer TiN layer is formed by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0060] The hard coating film formed on the example 12. base material 1 of a view 14 forms the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 13 of the carbonization titanium-nitride system to which nitrogen composition and carbon composition change from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked and the ion of titanium is irradiated at a base material 1. Next, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the nitrogen ion and the amount of carbon ion which irradiate a base material 1 are increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the nitriding titanium carbide 13 is formed on a base material 1. By making the ratio of the gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase at this time Film composition of the titanium-nitride system formed The mixed crystal of Ti to Ti, Ti<sub>2</sub>N, and TiC, It is continuously changeable from the mixed crystal of Ti, Ti<sub>2</sub>N, and TiC from the mixed crystal of TiN and TiC to TiC to Ti<sub>2</sub>N, TiC and Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N, the mixed crystal of TiN and TiC and Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC. Next, the surface-protection layer 18 which consists of an about 1-micrometer TiN layer is formed by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0061] The hard coating film formed on the example 13. base material 1 of a view 15 forms the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 14 of the titanium-carbide system to which nitrogen composition changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporationo equipment shown in drawing 1 , after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked and the ion of titanium is irradiated at a base material 1. Next, the gas containing carbon elements, such as carbon gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of carbon ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and a titanium carbide is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-carbide system formed is continuously changeable to TiC from the mixed crystal of Ti to Ti and TiC, and the mixed crystal of Ti and TiC by making the ratio of the gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase. Next, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer about 1 micrometer is formed by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0062] The hard coating film formed as mentioned above Since the TiN layer 1 micrometer or less was prepared as a surface-protection layer of the hardening layer of a titanium-nitride system between the hardening layer and the base material It is not only effective in the outstanding properties, such as a degree of hardness, lasting long, since the mixed-crystal layer of long-term-deterioration plain-gauze cone Ti<sub>2</sub>N and TiN and a mixed-crystal layer with TiC are protected by oxidation reaction etc., but since composition was changed continuously, \*\*\*\* is small and it is hard to start the ablation under cutting. Although a TiN surface-protection layer is skillful gold, if oxygen, and the gold and carbon which were reddish when it was made to mix are made to mix, it can be made to be able to change to an amber color and a feeling of an ornament can also be given.

[0063] The hard coating film formed on the example 14. base material 1 of a view 16 consists of the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, a surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and a hardening layer 16, and this hardening layer 16 prepares the layer of either [ the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N, and TiN, and ] TiN

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



or TiC. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of a Ti layer about 1 micrometer or less next, by the gas feed system 5, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas or ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion, the source 10 of a gas ion is worked, and nitrogen ion is irradiated at a base material 1. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 16 of TiN is formed on a base material 1. At this time, composition of the hardening layer 16 of the titanium-nitride system formed can be set to the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N or Ti<sub>2</sub>N, and TiN, or TiN by changing the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1. Next, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer about 1 micrometer or less is formed by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0064] The hard coating film formed on the example 15. base material 1 of a view 17 consists of the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, a surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and a hardening layer 17, and this hardening layer 17 prepares the layer of the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiC, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC, or the mixed crystal of TiN and TiC. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, by the gas feed system 5, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced into the source 10 of a gas ion, the source 10 of a gas ion is worked, and nitrogen ion and carbon ion are irradiated at a base material 1. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 17 of the mixed crystal of TiN and TiC is formed on a base material 1. At this time, composition of the hardening layer 17 of the titanium-nitride system formed can be made into the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiC, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC, or the mixed crystal of TiN and TiC by changing the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1. Next, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer about 1 micrometer or less is formed by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0065] The hard coating film formed on the example 16. base material 1 of a view 18 forms the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 11 of the titanium-nitride system to which nitrogen composition changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas or ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of nitrogen ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 11 of a titanium-nitride system is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-nitride system formed is [ by making the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase ] continuously changeable from the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN, and the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN to TiN from Ti<sub>2</sub>N from the mixed crystal of Ti to Ti, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and Ti, and Ti<sub>2</sub>N, and Ti<sub>2</sub>N. Next, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer about 1 micrometer or less is formed by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0066] The hard coating film formed on the base material 1 of an example 17. drawing 19 view forms the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 13 of the carbonization titanium-nitride system to which nitrogen composition and carbon composition change from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, by the gas feed system 5, the gas containing nitrogen elements, such as nitrogen gas, and the gas containing carbon elements, such as carbon gas, are introduced into the source 10 of a gas ion, the source 10 of a gas ion is worked, and nitrogen ion and carbon ion are irradiated at a base material 1. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and the hardening layer 17 of the mixed crystal of TiN and TiC is formed on a base material 1. At this time, composition of the hardening layer 17 of the titanium-nitride system formed can be made into the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiC, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N, and TiN and TiC, or the mixed crystal of TiN and TiC by changing the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1. Next, by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer about 1 micrometer or less is formed.

[0067] The hard coating film formed on the example 18. base material 1 of a view 20 forms the ground layer 15 which consists of a Ti layer 1 micrometer or less, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer 1 micrometer or less, and the hardening layer 14 of the titanium-carbide system to which carbon composition changes from a base material 1 toward a film front face. In the vacuum evaporation equipment shown in drawing 1, after exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4, a metal ion source 9 is worked, the ion of titanium is irradiated at a base material 1, and membrane formation is started. Thus, after forming the ground layer 15 which consists of an about 1-micrometer Ti layer next, the gas containing carbon elements, such as carbon gas, is introduced into the source 10 of a gas ion by the gas feed system 5, the source 10 of a gas ion is worked, and the amount of carbon ion which irradiates a base material 1 is increased gradually. A gas ion and a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

metal ion react on a base material 1, and a titanium carbide is formed on a base material 1. At this time, film composition of the titanium-carbide system formed is continuously changeable to TiC from the mixed crystal of Ti to Ti and TiC, and the mixed crystal of Ti and TiC by making the ratio of the gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1 increase. Next, the surface-protection layer 18 which consists of a TiN layer about 1 micrometer or less is formed by making almost equal the ratio of the nitrogen gas ion to the titanium ion which irradiates a base material 1.

[0068] Since the TiN layer 1 micrometer or less was prepared as a ground of the hardening layer of a titanium-nitride system as Ti layer 1 micrometer or less and a surface-protection layer of a hardening layer, the property which was very high and was degree of hardness ] excellent can make the adhesion force of a base material and a hardening layer last long according to the above hard coating film. Of course, since composition was changed continuously, \*\*\*\* is small and the ablation under cutting cannot take place easily. In the hard coating film of the titanium-nitride system of drawing 4 - drawing 20 mentioned above Instead of a titanium (Ti) element, aluminum (aluminum), a tungsten (W), It replaces by chromium (Cr), the zirconium (Zr), boron (B), and the metallic element of silicon (Si). The hard coating film which consists of material of an aluminum nitride system, a nitriding tungsten system, a zirconium-nitride system, a boron-nitride system, or a silicon-nitride system, And it is good also as a hard coating film which consists of mixture of the material of at least two or more kinds of aluminum nitride systems, a nitriding tungsten system, a nitriding chromium system, a zirconium-nitride system, a boron-nitride system, or a silicon-nitride system.

[0069] moreover, the hard coating film of the titanium-nitride system of drawing 4 - drawing 20 -- setting -- instead of [ of a nitrogen (N) element ] -- an oxygen element (O) -- or It replaces by the carbon element (C). Oxidization or a titanium-carbide system, oxidization, or an aluminum-carbide system, Oxidization or a tungsten-carbide system, oxidization, or a zirconium-carbide system, The hard coating film which consists of material of oxidization, a carbonization boron system, oxidization, or a carbonization silicon system, And at least two or more kinds of oxidization or titanium-carbide systems, oxidization, or aluminum-carbide systems, It is good also as a hard coating film which consists of mixture of the material of oxidization or a tungsten-carbide system, oxidization or a chromium-carbide system, oxidization or a zirconium-carbide system, oxidization, a carbonization boron system, oxidization, or a carbonization silicon system.

[0070] Example 19. drawing 21 is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment which is a hard coating film manufacturing installation by the example 19 of this invention. The insulating means for the insulating means for in 20, the heating means of a base material 1 and 22 impressing cooling piping to a base-material electrode-holder mechanism, and the axis of rotation of the base-material electrode holder 2 and 21 impressing bias voltage, as for 23 and 24 impressing the rotation drive system of a base-material electrode-holder mechanism in drawing, and 25 impressing bias voltage to the source 10 of a gas ion, the power supply to which 26 impresses bias voltage to a base-material electrode-holder mechanism, and 27 are power supplies which impress bias voltage to the source of a gas ion.

[0071] After exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4 first, the axis of rotation 20 of the base-material electrode holder 2 is rotated by the rotation drive system 24 of a base-material electrode-holder mechanism, and a base material 1 and the base-material electrode holder 2 are rotated. At this time, it is also possible to pass cooling water, coolant gas, liquid nitrogen, etc. for the cooling piping 22 by the heating means 21 of a base material 1, in order to prevent to carry out preheating of the base-material 1 front face and the temperature rise under vacuum evaporationo, and to cool a base material 1. By the gas feed system 5, in the source 10 of a gas ion Next, at least one or more kinds of titanium (Ti), The gas,  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ , and  $SiH_4$ , containing metallic elements, such as aluminum (aluminum), a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), and  $WF_6$  gas, [ for example, ] The mixed gas containing at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, the gas of a hydrocarbon system or a nitrogen (N) element, an oxygen (O) element, or a carbon (C) element is introduced, and the source 10 of a gas ion is worked. In the source 10 of a gas ion, ionization meanses, such as electric discharge, ionize and decompose gas, and metallic element ion, such as titanium, aluminum, a tungsten, boron, and silicon, a nitrogen element, an oxygen element, or carbon element ion is irradiated at a base material 1. If bias voltage is impressed to the source 10 of a gas ion electrically insulated from the vacuum tub 3 by the insulating means 25 by the power supply 27 which impresses bias voltage at this time, a gas ion can be accelerated further and a base material 1 can be irradiated.

[0072] Metallic element ion and a nitrogen element, an oxygen element, or carbon element ion reacts on a base material 1, and the hard coating film of a ceramic system is formed on a base material 1. Furthermore, since it insulates electrically by the insulating means 23, if bias voltage is impressed by the power supply 26, a base material 1 and a base-material electrode-holder mechanism will accelerate ion further, and will become possible [ carrying out irradiation pouring ] at a base material 1. Moreover, film composition of the ceramic system formed is continuously changeable by changing the quantity-of-gas-flow ratio introduced into the source 10 of a gas ion at this time.

[0073] Since a gas ion is driven into a base-material front face and the hard coating (pouring in) film was formed by this invention as explained above, the vacuum evaporationo of the hard coating film which cannot exfoliate easily can be carried out. Moreover, by enlarging acceleration energy of ion, it also becomes possible from bulk crystal material to form the high density or the hard coating film of a high degree of hardness which is not obtained at nature. Moreover, it also becomes possible by changing the kind and mixing ratio of gas to change the crystal structure and material composition.

[0074] Example 20. drawing 22 is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment of the hard coating film by the example 20 of this invention. In drawing, 28 is a gas feed system. After exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4 first, the axis of rotation 20 of the base-material electrode holder 2 is rotated by the rotation drive system 24 of a base-material electrode-holder mechanism, and a base material 1 and the base-material electrode holder 2 are rotated. At this

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

time, it is also possible to carry out preheating of the front face of a base material 1 by the heating means 21 of a base material 1 or to pass cooling water, coolant gas, liquid nitrogen, etc. for the cooling piping 22, and to cool a base material 1, in order to prevent the temperature rise under vacuum evaporation.

[0075] Next, by the gas feed system 5, the mixed gas containing at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, the gas of a hydrocarbon system or a nitrogen (N) element, an oxygen (O) element, or a carbon (C) element is introduced into the source 10 of a gas ion, and the source 10 of a gas ion is worked. In the source 10 of a gas ion, ionization meanses, such as electric discharge, ionize and decompose gas, and a nitrogen element, an oxygen element, or carbon element ion is irradiated at a base material 1. If bias voltage is impressed to the source 25 of a gas ion electrically insulated from the vacuum tub 3 by the insulating means 25 by the power supply 27 which impresses bias voltage at this time, a gas ion can be accelerated further and a base material 1 can be irradiated.

[0076] On the other hand, by the gas feed system 5, the gas,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ , and  $\text{SiH}_4$ , containing metallic elements, such as at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), and  $\text{WF}_6$  gas are introduced into the source 6 of a gas ion, and the source 6 of a gas ion (evaporation source) is worked. [ for example, ] In the source 6 of a gas ion (evaporation source), ionization meanses, such as electric discharge, ionize and decompose gas, and metallic element ion, such as titanium, aluminum, a tungsten, boron, and silicon, is irradiated at a base material 1. If bias voltage is impressed to the source 6 of a gas ion electrically insulated from the vacuum tub 3 by the insulating means 25 by the power supply 29 which impresses bias voltage at this time, a gas ion can be accelerated further and a base material 1 can be irradiated.

[0077] Metallic element ion and a nitrogen element, an oxygen element, or carbon element ion reacts on a base material 1, and the hard coating film of a ceramic system is formed on a base material 1. Furthermore, since it insulates electrically by the insulating means 23, if bias voltage is impressed by the power supply 26, a base material 1 and a base-material electrode-holder mechanism will accelerate ion further, and will become possible [ carrying out irradiation pouring ] at a base material 1.

Moreover, film composition of the ceramic system formed is continuously changeable by changing the ratio of the gas element ion which irradiates the base material 1 at this time, and metallic element ion. Since further two or more gas-ion kinds are freely changeable with this invention in addition to the above-mentioned operation as explained above, controlling the crystal structure and material composition freely further according to the interaction of each gas-ion kind and \*\* which carries out the vacuum evaporation of the material which is not obtained in nature become possible.

[0078] The hard coating film formed in the above example Nitriding, oxidation or a titanium-carbide system, nitriding, oxidation, or a chromium-carbide system, Nitriding, oxidation or an aluminium-carbide system, nitriding, oxidation, or a tungsten-carbide system, Nitriding, oxidation or a zirconium-carbide system, nitriding, oxidation, a carbonization boron system, or nitriding, The hard coating film which consists of material of oxidation or a carbonization silicon system, And at least two or more kinds of nitriding, oxidation or a titanium-carbide system, nitriding, Oxidization or a chromium-carbide system, nitriding, oxidation, or an aluminium-carbide system, It is good also as the mixture of the material of nitriding, oxidation or a tungsten-carbide system, nitriding, oxidation or a zirconium-carbide system, nitriding, oxidation, a carbonization boron system or nitriding, oxidation, or a carbonization silicon system, or a hard coating film from which these composition changes continuously.

[0079] Example 21. drawing 23 is the outline cross section showing the manufacturing installation of the hard coating film by the example 21 of this invention. After exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4 first, the axis of rotation 20 of the upward base-material electrode holder 2 is rotated by the rotation drive system 24 of a base-material electrode-holder mechanism, and a vacuum evaporation side rotates a upward base material 1 and the upward base-material electrode holder 2. At this time, it is also possible to pass cooling water, coolant gas, liquid nitrogen, etc. for the cooling piping 22 by the heating means 21 of a base material, in order to prevent to carry out preheating of the base-material 1 front face and the temperature rise under vacuum evaporation, and to cool a base material 1.

[0080] Next, by the gas feed system 5, the mixed gas containing at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, the gas of a hydrocarbon system or a nitrogen (N) element, an oxygen (O) element, or a carbon (C) element is introduced into the source 10 of a gas ion which irradiates a gas ion facing down or downward [ slanting ], and the source 10 of a gas ion is worked. In the downward source 10 of a gas ion, ionization meanses, such as electric discharge, ionize and decompose gas, and a nitrogen element, an oxygen element, or carbon element ion is irradiated at a base material 1. If bias voltage is impressed to the source 10 of a gas ion electrically insulated from the vacuum tub 3 by the insulating means 25 by the power supply 27 which impresses bias voltage at this time, a gas ion can be accelerated further and a base material 1 can be irradiated.

[0081] On the other hand, by the gas feed system 5, the gas,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ , and  $\text{SiH}_4$ , containing metallic elements, such as at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), and  $\text{WF}_6$  gas are introduced into the source 6 of a gas ion which irradiates ion facing down or downward [ slanting ], and the source 6 of a gas ion is worked. [ for example, ] In the downward source 6 of a gas ion, ionization meanses, such as electric discharge, ionize and decompose gas, and metallic element ion, such as titanium, aluminum, a tungsten, boron, and silicon, is irradiated at a base material 1. If bias voltage is impressed to the source 6 of a gas ion electrically insulated from the vacuum tub 3 by the insulating means 25 by the power supply 29 which impresses bias voltage at this time, a gas ion can be accelerated further and a base material 1 can be irradiated. Metallic element ion and a nitrogen element, an oxygen element, or carbon element ion reacts on a base material 1, and the hard coating film of a ceramic system is formed on a base material 1. Furthermore, since it insulates electrically by the insulating means 23, if bias voltage is impressed by the power supply 26, a base material 1 and a base-material electrode-holder mechanism will accelerate ion further, and will become possible [ carrying out irradiation pouring ] at a base

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

material 1.

[0082] As explained above, in order to form membranes without using a metal ion source, it is not necessary to replace a metallic material with this invention and, and it becomes possible to a vacuum tub bottom or width side by it to irradiate ion facing down or sideways and to form membranes about the base material of a large weight since vacuum evaporations is possible in this source of a gas ion at any sense. Furthermore, even if moving the source of a gas ion and forming membranes does not rotate eye a possible hatchet and a base material, either, when the source of a gas ion makes it move, vacuum evaporation becomes possible also at the concavo-convex side and vertical plane of a base material. In the above-mentioned example, 0 [1], i.e., a base material, and the base-material electrode holder 2 are maintained at ground potential for the bias voltage of a power supply 26. If membranes are formed impressing the positive bias voltage of the source 10 of a gas ion by the power supply 27, and irradiating the cation of a gas element at a base material 1, the acceleration energy of a gas ion by enlarging Since base-material potential is ground potential not to mention driving ion into the front face of a base material 1, and being able to form a hard coating (pouring in) film, it becomes unnecessary to insulate the base-material electrode holder 2, its rotation means, and a water-cooled means.

[0083] Moreover, in the above-mentioned example, if membranes are formed grounding the source 10 of a gas ion by the power supply 27, or impressing positive bias voltage, and irradiating the cation of a gas element at a base material 1, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26, ion is driven into the front face of a base material 1, and a hard coating (pouring in) film can be formed. Moreover, since the potential of the source 10 of a gas ion is ground potential or low bias potential, the miniaturization of the power supply 26 of the source 10 of a gas ion is attained. Moreover, in the above-mentioned example, 0 [1], i.e., a base material, and the base-material electrode holder 2 are maintained at ground potential for the bias voltage of a power supply 26. By the power supply 27, at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, or the gas of a hydrocarbon system, Or while impressing the positive bias voltage of the source 10 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing a nitrogen element, an oxygen element, or a carbon element and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 By the power supply 29, at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), If membranes are formed impressing positive bias voltage to the source 6 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing metallic elements, such as a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 Since base-material potential is ground potential not to mention driving ion into the front face of a base material 1, and being able to form a hard coating (pouring in) film, it becomes unnecessary to insulate the base-material electrode holder 2, its rotation means, and a water-cooled means.

[0084] Moreover, in the above-mentioned example, 0 [1], i.e., a base material, and the base-material electrode holder 2 are maintained at ground potential for the bias voltage of a power supply 26. By the power supply 27, at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, or the gas of a hydrocarbon system, Or while impressing negative bias voltage to the source 10 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing a nitrogen element, an oxygen element, or a carbon element and irradiating the anion and electron of a gas element at a base material 1 By the power supply 29, at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), If membranes are formed impressing positive bias voltage to the source 6 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing metallic elements, such as a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 Since base-material potential is ground potential not to mention driving ion into a base-material front face, and being able to form a hard coating (pouring in) film, it is not necessary to insulate the base-material electrode holder 2, its rotation means, and a water-cooled means. Moreover, since it was made to irradiate the gas ion which is a negative charge, the gas ion which is positive charge, and an electron on a base-material front face, the amount of charges of a charged particle is neutralized and membrane formation can carry out.

[0085] Moreover, in the above-mentioned example, 0 [1], i.e., a base material, and the base-material electrode holder 2 are maintained at ground potential for the bias voltage of a power supply 26. By the power supply 27, at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, or the gas of a hydrocarbon system, Or while impressing the positive bias voltage of the source 10 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing a nitrogen element, an oxygen element, or a carbon element and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 By the power supply 29, at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), If membranes are formed impressing positive bias voltage to the source 6 of a gas ion which irradiates the dissociation kind, anion, and electron containing metallic elements, such as a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), of gas, and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 Since base-material potential is ground potential not to mention driving ion into a base-material front face, and being able to form a hard coating (pouring in) film, it is not necessary to insulate the electrode holder, this rotation means, and water-cooled means of a base material. Moreover, since it was made to irradiate the gas ion which is a negative charge, the gas ion which is positive charge, and an electron on a base-material front face, the amount of charges of a charged particle is neutralized and membrane formation can carry out.

[0086] Moreover, in the above-mentioned example, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26 By the power supply 27, at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, or the gas of a hydrocarbon system, Or while impressing ground potential or positive bias voltage for the source 10 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing a nitrogen element, an oxygen element, or a carbon element and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 By the power supply 29, at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), If membranes are formed impressing ground potential or positive bias voltage for the source 6 of a gas ion which irradiates the dissociation kind, anion, and electron containing metallic elements, such as a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), of gas, and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 Since the potential of the source 6 of a gas ion is ground potential or low bias voltage not to mention driving ion into a base-material front face, and being able to

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



form a hard coating (pouring in) film, the miniaturization of the power supply of the source 6 of a gas ion is attained. [0087] Moreover, in the above-mentioned example, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26 By the power supply 27, at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, or the gas of a hydrocarbon system, Or while irradiating the electron which maintains at a bigger electronegative potential than the potential of a base material 1 the source 10 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing a nitrogen element, an oxygen element, or a carbon element, and is generated from the anion and the source of a gas ion of a metallic element in a base material 1 By the power supply 29, at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), If membranes are formed impressing ground potential or positive bias voltage for the source 6 of a gas ion which irradiates the dissociation kind, anion, and electron containing metallic elements, such as a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), of gas, and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 Not to mention driving ion into a base-material front face, and being able to form a hard coating (pouring in) film, since it was made to irradiate the gas ion which is a negative charge, the gas ion which is positive charge, and an electron at a surface of metal, the amount of charges of a charged particle is neutralized and membrane formation can carry out.

[0088] Moreover, in the above-mentioned example, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26 By the power supply 27, at least one or more kinds of nitrogen gas, oxygen gas, or the gas of a hydrocarbon system, Or while impressing ground potential or positive bias voltage for the source 10 of a gas ion which irradiates the dissociation kind and ion of the gas containing a nitrogen element, an oxygen element, or a carbon element and irradiating the cation of a gas element at a base material 1 By the power supply 29, at least one or more kinds of titanium (Ti), aluminum (aluminum), If membranes are formed irradiating the electron which maintains at a bigger electronegative potential than the potential of a base material 1 the source 6 of a gas ion which irradiates the dissociation kind, anion, and electron containing metallic elements, such as a tungsten (W), boron (B), and silicon (Si), of gas, and is generated from the anion and the ion source of a metallic element in a base material 1 Not to mention driving ion into a base-material front face, and being able to form a hard coating (pouring in) film, since it was made to irradiate the gas ion which is a negative charge, the gas ion which is positive charge, and an electron on a base-material front face, the amount of charges of a charged particle is neutralized and membrane formation can carry out.

[0089] In the above-mentioned example, moreover, the output voltage from a power supply 26 which impresses bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 Direct current voltage as shown in drawing 24 , the direct current voltage which impresses the negative bias voltage by which half-wave rectification was carried out as shown in drawing 25 , Or since the time when negative voltage as shown in the voltage or negative drawing 27 , and negative drawing 28 of the shape of a step as shown in drawing 26 is impressed was made to consider as alternating voltage longer than the time impressed to positive voltage Even if especially the rate of a ripple does not use a low power supply, the vacuum evaporatio of the hard coating film which cannot exfoliate easily by driving into a base-material front face the cation generated from the ion source (pouring in) can be carried out, and the cost reduction of a power supply is easy and can be miniaturized.

[0090] Moreover, in the above-mentioned example, since the output voltage from a power supply 26 which impresses bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 considered as the AC power supply of the shape of a sine wave as shown in drawing 29 , and the AC power supply of the shape of a step as shown in drawing 30 , the ion of a positive charge, the ion of a negative charge, and an electron are irradiated by turns on a base-material front face to a base material 1, the amount of charges of a charged particle is neutralized, and membrane formation is performed. Moreover, since ion is driven into a base-material front face and the hard coating (pouring in) film was formed by enlarging acceleration energy of ion, the vacuum evaporatio of the hard coating film which cannot exfoliate easily can be carried out. Moreover, in the above-mentioned example, since the output voltage from power supplies 27 and 29 which impresses bias voltage to a metal evaporation source or a metal ion source 9, and the sources 10 and 6 of a gas ion considered as the AC power supply of the shape of a sine wave as shown in drawing 29 , and the AC power supply of the shape of a step as shown in drawing 30 , the ion of a positive charge, the ion of a negative charge, and an electron are irradiated by turns on a base-material front face to a base material 1, the amount of charges of a charged particle is

[0091] Example 22. drawing 31 is the outline cross section showing the vacuum evaporatio equipment of the hard coating film by the example 22 of this invention. After exhausting the inside of the vacuum tub 3 by the exhaust air system 4 first, the axis of rotation 20 of the base-material electrode holder 2 is rotated by the rotation drive system 24 of a base-material electrode-holder mechanism, and a base material 1 and the base-material electrode holder 2 are rotated. At this time, it is also possible to pass cooling water, coolant gas, liquid nitrogen, etc. for the cooling piping 22 by the heating means 21 of a base material 1, in order to prevent to carry out preheating of the base-material 1 front face and the temperature rise under vacuum evaporatio, and to cool a base material 1. Next, by the gas feed system 5, the gas containing a nitrogen element or carbon elements, such as at least one or more kinds of nitrogen gas, methane, and ammonia gas, is introduced into the source 10 of a gas ion, and the source 10 of a gas ion is worked. In the source 10 of a gas ion, ionization meanses, such as electric discharge, ionize and decompose gas, and gas ions, such as nitrogen, are irradiated at a base material 1. If bias voltage is impressed to the source 10 of a gas ion electrically insulated from the vacuum tub 3 by the insulating means 25 by the power supply 27 which impresses bias voltage at this time, a gas ion can be accelerated further and a base material 1 can be irradiated.

[0092] On the other hand, a metal ion source 9 is worked and the ion of metallic materials, such as titanium, is irradiated at a base material 1. Also at this time, by the power supply 29 which impresses bias voltage, if bias voltage is impressed to the metal ion source 9 electrically insulated from the vacuum tub 3 by the insulating means 25, a metal ion can be accelerated further and a base

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

material 1 can be irradiated. A gas ion and a metal ion react on a base material 1, and a titanium nitride is formed on a base material 1. Furthermore, a base material 1 and a base-material electrode-holder mechanism will become possible [ accelerating ion further and irradiating a base material 1 ], if bias voltage is impressed by the power supply 26, since it insulates electrically by the insulating means 23. Moreover, film composition of the titanium-nitride system formed is [ by changing the ratio of the nitrogen gas ion which irradiates the base material 1 at this time, and a metal ion ] continuously changeable from the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN, and the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and TiN to TiN from Ti<sub>2</sub>N from the mixed crystal of Ti to Ti, the mixed crystal of Ti<sub>2</sub>N and Ti, and Ti<sub>2</sub>N, and Ti<sub>2</sub>N.

[0093] Since ion is driven into a base-material front face and the hard coating (pouring in) film was formed by this invention as explained above, the vacuum evaporation of the hard coating film which cannot exfoliate easily can be carried out. Moreover, by enlarging acceleration energy of a metal ion and a gas ion, it also becomes possible from bulk crystal material to form the high density or the hard coating film of a high degree of hardness which is not obtained at nature. Moreover, controlling the crystal structure and material composition freely according to the interaction of a metal ion and a gas ion and \*\* which carries out the vacuum evaporation of the material which is not obtained in nature become possible. furthermore -- since it enabled it to control composition of a hard coating film freely by changing the rate of the metal ion which irradiates a base material, and a gas ion, it is possible to change continuously nitrogen composition of the hardening layer of a titanium-nitride system, for example -- becoming -- this sake -- a base-material front face -- Ti -- since it can consider as a rich layer, the adhesion force with a base material can be heightened. Moreover, since it can consider as Ti<sub>2</sub>N with a high degree of hardness, a TiN mixture, and a mixed-crystal layer with TiC, a degree of hardness can be made higher than the conventional TiN. Moreover, since composition was changed continuously, there is an effect which \*\*\*\* is small and the ablation under cutting cannot start easily.

[0094] Moreover, in drawing 31, 0 [1], i.e., a base material, and the base-material electrode holder 2 are maintained at ground potential for the bias voltage of a power supply 26. While impressing positive bias voltage to the source 10 of a gas ion by the power supply 27 and irradiating the cation of a gas element at a base material 1. If membranes are formed impressing positive bias voltage to the metal evaporation source 9 or a metal ion source 9 by the power supply 29, and irradiating the cation of a metallic element at a base material 1, the acceleration energy of a metal ion and a gas ion by enlarging. Since base-material potential is ground potential not to mention driving ion into a base-material front face, and being able to form a hard coating (pouring in) film, it becomes unnecessary to insulate the base-material electrode holder 2, its rotation means, and a water-cooled means. Moreover, in drawing 31, 0 [1], i.e., a base material, and the base-material electrode holder 2 are maintained at ground potential for the bias voltage of a power supply 26. While irradiating the electron which impresses negative bias voltage to the source 10 of a gas ion by the power supply 27, and is generated from the anion and the source of a gas ion of a gas element in a base material 1. If membranes are formed impressing positive bias voltage to the metal evaporation source 9 or a metal ion source 9 by the power supply 29, and irradiating the cation of a metallic element at a base material 1. Since a base-material front face irradiates the metal ion which is positive charge, the gas ion which is a negative charge, and an electron, the amount of charges of a charged particle is neutralized and membrane formation is performed. Since base-material potential is ground potential, it becomes unnecessary moreover, to insulate a base-material electrode-holder mechanism.

[0095] Moreover, in drawing 31, 0 [1], i.e., a base material, and the base-material electrode holder 2 are maintained at ground potential for the bias voltage of a power supply 26. While impressing positive bias voltage to the source 10 of a gas ion by the power supply 27 and irradiating the cation of a gas element at a base material 1. If membranes are formed irradiating the electron which impresses negative bias voltage to the metal evaporation source 9 or a metal ion source 9 by the power supply 29, and is generated from the anion and metal ion source of a metallic element in a base material 1. Since a base-material front face irradiates the metal ion which is a negative charge, the gas ion which is positive charge, and an electron, the amount of charges of a charged particle is neutralized and membrane formation is possible. Since base-material potential is ground potential, it becomes unnecessary moreover, to insulate a base-material electrode-holder mechanism. Moreover, in drawing 31, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26. While grounding the source 10 of a gas ion by the power supply 27, or impressing positive bias voltage and irradiating the cation of a gas element at a base material 1. If membranes are formed grounding the metal evaporation source 9 or a metal ion source 9 by the power supply 29, or impressing positive bias voltage, and irradiating the cation of a metallic element at a base material 1. Ion is driven into a base-material front face even if a metal ion source and the source of a gas ion are ground potentials. it not only can form a hard coating (pouring in) film, but Since the potential of the source of a gas ion is ground potential or low bias voltage, the miniaturization of the power supply of the source of a gas ion is attained.

[0096] Moreover, in drawing 31, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26. While grounding the source 10 of a gas ion by the power supply 27, or impressing positive bias voltage and irradiating the cation of a gas element at a base material 1. If membranes are formed irradiating the electron which maintains the metal evaporation source 9 or a metal ion source 9 at a bigger electronegative potential than the potential of a base material 1 by the power supply 29, and is generated from the anion and metal ion source of a metallic element in a base material 1. Ion is driven into a base-material front face, and a hard coating (pouring in) film can be formed. Moreover, since it was made to irradiate the metal ion which is positive charge, the gas ion which is a negative charge, and an electron on a base-material front face, the amount of charges of a charged particle can be neutralized. Moreover, in drawing 1, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26. While irradiating the electron which maintains the source 10 of a gas ion at a bigger electronegative potential than the potential of a base material 1 by the power supply 27, and is generated from the anion and the source of a gas ion of a gas element in a base material 1. If membranes are

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

formed grounding the metal evaporation source 9 or a metal ion source 9 by the power supply 29, or impressing positive bias voltage, and irradiating the cation of a metallic element at a base material 1, ion is driven into a base-material front face, and a hard coating (pouring in) film can be formed. Moreover, since it was made to irradiate the metal ion which is positive charge, the gas ion which is a negative charge, and an electron on a base-material front face, the amount of charges of a charged particle can be neutralized.

[0097] Moreover, in drawing 31, while impressing negative bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 by the power supply 26 While irradiating \*\*\*\*\* which maintains the source 10 of a gas ion at a bigger electronegative potential than the potential of a base material by the power supply 27, and is generated from the anion and the source of a gas ion of a gas element in a base material 1 If membranes are formed grounding the metal evaporation source 9 or a metal ion source 9 by the power supply 29, or impressing positive bias voltage, and irradiating the cation of a metallic element at a base material 1, ion is driven into a base-material front face, and a hard coating (pouring in) film can be formed. Moreover, since it was made to irradiate the metal ion which is positive charge, the gas ion which is a negative charge, and an electron on a base-material front face, the amount of charges of a charged particle can be neutralized.

[0098] In drawing 31, moreover, the output voltage from a power supply 26 which impresses bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 Direct current voltage as shown in drawing 24, the direct current voltage which impresses the negative bias voltage by which half-wave rectification was carried out as shown in drawing 25, Or since the time when negative voltage as shown in the voltage or negative drawing 27, and negative drawing 28 of the shape of a step as shown in drawing 26 is impressed was made to consider as alternating voltage longer than the time impressed to positive voltage Even if especially the rate of a ripple does not use a low power supply, the vacuum evaporation of the hard coating film which cannot exfoliate easily by driving into a base-material front face the cation generated from the ion source (pouring in) can be carried out. Moreover, the cost reduction of a power supply is easy and can be miniaturized. Moreover, in drawing 31, since the output voltage from a power supply 26 which impresses bias voltage to a base material 1 and the base-material electrode holder 2 considered as the AC power supply of the shape of a sine wave as shown in drawing 29, and the AC power supply of the shape of a step as shown in drawing 30 and it was made to irradiate the ion of a positive charge, the ion of a negative charge, and an electron by turns on a base-material front face to a base material 1, it neutralizes the amount of charges of a charged particle, and membrane formation of it is possible. Moreover, since ion is driven into a base-material front face and the hard coating (pouring in) film was formed by enlarging acceleration energy of ion, the vacuum evaporation of the hard coating film which cannot exfoliate easily can be carried out.

[0099] Moreover, in drawing 31, since the output voltage from power supplies 27 and 29 which impresses bias voltage to a metal evaporation source or a metal ion source 9, and the sources 10 and 6 of a gas ion considered as the AC power supply of the shape of a sine wave as shown in drawing 29, and the AC power supply of the shape of a step as shown in drawing 30 and it was made to irradiate the ion of a positive charge, the ion of a negative charge, and an electron by turns on a base-material front face to a base material 1, it neutralizes the amount of charges of Moreover, in drawing 31, if ion, such as inert gas, such as an argon (Ar), or nitrogen gas, and hydrogen gas, is generated by the source of a gas ion, a base-material front face is irradiated in the acceleration energy of the ion of about 50-10 keVs, and the amount of ion of about 10-1000mA and a base material is heated, the heater which heats a base material will become unnecessary.

[0100]

[Effect of the Invention] since the 1st term of a claim of this invention is the hard coating film with which the base-material front face was coated and this hard coating film is  $TiN_x$  ( $0 < x < 1$ ) to which nitrogen composition changes from the above-mentioned base material toward the front face of a hard coating film as explained above -- a base-material front face -- Ti -- it is a rich layer and the effect that the adhesion force with a base material improves is done so

[0101] Since a hard coating film contains at least one sort of the mixed crystal of the mixed crystal of Ti, Ti, and  $Ti_2N$ ,  $Ti_2N$  and  $Ti_2N$ , and TiN,  $Ti_2N$  with a high degree of hardness and a TiN mixolmion are formed, and the 2nd term of a claim of this invention does so the effect that a degree of hardness can be made higher than the conventional TiN.

[0102] Since a hard coating film contains the mixed crystal of  $TiC$ , the 3rd term of a claim of this invention does so the effect that a degree of hardness can be made higher than the conventional TiN.

[0103] Since the ground layer on the front face of a base material is a Ti layer 1 micrometer or less, the 4th term of a claim of this invention does so the effect that the adhesion force with a hardening layer can be made very high because of high Ti layer of adhesion force.

[0104] Since the 5th term of a claim of this invention prepared the surface-protection layer which consists of a TiN layer 1 micrometer or less in the front face of a hard coating film, it protects long-term-deterioration plain-gauze cone  $Ti_2N$  and a TiN mixolmion by oxidation reaction etc., and does so the effect that the outstanding properties, such as a degree of hardness, last long.

[0105] Since a hard coating film consists of material of the AlN system replaced by the metallic element chosen from the group which consists of aluminum, W, Cr, Zr, B, and Si instead of, WN system, a CrN system, a ZrN system, BN system, and a SiN system, the 6th term of a claim of this invention does so the effect that Ti is applicable similarly to the hard coating film replaced with other metals. [ Ti ]

[0106] since the 7th term of a claim of this invention is the hard coating film with which the base-material front face was coated and this hard coating film is  $TiC_x$  ( $0 < x < 1$ ) to which carbon composition changes from the above-mentioned base material toward the front face of a hard coating film -- a base-material front face -- Ti -- it is a rich layer and the effect that the adhesion force with

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

a base material improves is done so

[0107] Since a hard coating film contains at least one sort of the mixed crystal of Ti, Ti, and TiC, and TiC, a mixed-crystal layer with TiC with a high degree of hardness is formed, and the claim octavus term of this invention does so the effect that a degree of hardness can be made higher than the conventional TiN.

[0108] Since the ground layer on the front face of a base material is a Ti layer 1 micrometer or less, the 9th term of a claim of this invention does so the effect that the adhesion force with a hardening layer can be made very high because of high Ti layer of adhesion force.

[0109] Since the 10th term of a claim of this invention prepared the surface-protection layer which consists of a TiN layer 1 micrometer or less in the front face of a hard coating film, it protects a mixed-crystal layer with the long-term-deterioration plain-gauze cone TiC by oxidation reaction etc., and does so the effect that the outstanding properties, such as a degree of hardness, last long.

[0110] The vacuum tub by which the degree of vacuum predetermined in the 11th term of a claim of this invention was held, The base material arranged in this vacuum tub, and the rolling mechanism turning around this base material, It is carried out face to face and prepared in the base-material temperature control mechanism which heats or cools the above-mentioned base material, and the vacuum evaporatono side of the above-mentioned base material. Since it had one source of a gas ion which dissociates or ionizes the gas containing at least one or more kinds of metallic elements, and the mixed gas of a nonmetallic element, and irradiates the above-mentioned base material, the effect that the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate easily can be carried out is done so. Moreover, since a metal ion source is not used, the effect of it becoming unnecessary to fill up a metallic material is done so.

[0111] The vacuum tub by which the degree of vacuum predetermined in the 12th term of a claim of this invention was held, The base material arranged in this vacuum tub, and the rolling mechanism turning around this base material, The metal ion source which is countered, carried out and prepared in the base-material temperature control mechanism which heats or cools the above-mentioned base material, and the vacuum evaporatono side of the above-mentioned base material, dissociates or ionizes the gas containing at least one or more kinds of metallic elements, and irradiates the above-mentioned base material, Since it had the source of a gas ion which is countered and established in the vacuum evaporatono side of the above-mentioned base material, dissociates or ionizes the mixed gas of a nonmetallic element, and irradiates the above-mentioned base material The KONN trawl of the crystal structure or the material composition can be freely carried out according to the interaction of a metal ion or a gas ion, and the effect that it also becomes possible to carry out the vacuum evaporatono of the material which is not obtained is done so in nature.

[0112] No matter the 13th term of a claim of this invention may place the source of a gas ion, or a metal ion source downward what ], since the base material turned the vacuum evaporatono side upward, and has arranged it, and vacuum evaporatono is possible, it puts the base material of a large weight on the vacuum tub bottom, and does so the effect that it also becomes possible to irradiate ion and to form membranes downward.

[0113] Since the base material carried out the vacuum evaporatono side sideways and has arranged it, in any sense, since vacuum evaporatono is possible, the 14th term of a claim of this invention puts the base material of a large weight on the side attachment wall of a vacuum tub for the source of a gas ion, or a metal ion source, and does so the effect that it also becomes possible to irradiate ion and to form membranes sideways.

[0114] Since the 15th term of a claim of this invention performs vacuum evaporatono, moving the source of a gas ion, or a metal ion source, it does so the effect of becoming possible to perform uniform membrane formation, without rotating a base material.

[0115] The 16th term of a claim of this invention establishes the 1st bias means which carries out bias of the base material to predetermined voltage. Bias of the base material is carried out to ground potential or an electronegative potential by this 1st bias means. Since the 2nd bias means which carries out bias of the source of a gas ion to predetermined voltage is established and bias of the source of a gas ion is carried out to potential higher than the potential of the above-mentioned base material by this 2nd bias means The effect that acceleration energy of a gas ion can be enlarged and the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate more easily can be carried out is done so.

[0116] Since the 17th term of a claim of this invention carries out bias of the source of a gas ion to low potential from the potential of a base material by the 2nd bias means, it does so the effect that acceleration energy of a gas ion can be enlarged and the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate more easily can be carried out.

[0117] The 18th term of a claim of this invention establishes the 1st bias means which carries out bias of the base material to predetermined voltage. Bias of the above-mentioned base material is carried out to ground potential or an electronegative potential by this 1st bias means. Since the 2nd bias means which carries out bias of the metal ion source to predetermined voltage is established and bias of the above-mentioned metal ion source is carried out by this 2nd bias means highly or lower than the potential of the above-mentioned base material The effect that the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate more easily can be carried out by enlarging acceleration energy of a metal ion and a gas ion is done so.

[0118] Since the 19th term of a claim of this invention establishes the 3rd bias means which carries out bias of the source of a gas ion to predetermined potential and carries out bias of the above-mentioned source of a gas ion by this 3rd bias means highly or lower than the potential of a base material, it does so the effect that the vacuum evaporatono of the hard coating film which cannot exfoliate more easily can be carried out by enlarging acceleration energy of a metal ion and a gas ion.

[0119] The 20th term of a claim of this invention does so the effect that the vacuum evaporatono of the hard coating film which drives ion into a base-material front face, and cannot exfoliate easily can be carried out, even if the rate of a ripple does not use a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



low power supply especially as a power supply which impresses bias voltage, since the 1st, the 2nd, and 3rd bias meanses are DC power supply which impress direct current voltage or the bias voltage by which half-wave rectification was carried out.

[0120] The 21st term of a claim of this invention does so the effect that the vacuum evaporationo of the hard coating film with which ion is driven into a base-material front face, and it cannot exfoliate easily especially as a power supply which impresses bias voltage since voltage positive in the 2nd and 3rd bias meanses or negative is the AC power supply impressed by turns the shape of a step and in the shape of a sine wave even if the rate of a ripple does not use a low power supply can be carried out.

[0121] Since the 22nd term of a claim of this invention heats a base material by irradiating the ion generated in the source of a gas ion on a base-material front face in the acceleration energy of the ion of about 50-10 keVs, and the amount of ion of about 10-1000mA, it does so the effect that the heater which heats a base material becomes unnecessary.

[0122] Since the 23rd term of a claim of this invention controls composition of a hard coating film by changing the rate of the metal or the metal ion accelerated and conveyed within the vacuum tub, and the gas ion of the nonmetallic element accelerated and conveyed, and irradiating these at a base material, composition of a hard-coating film can change continuously and \*\*\*\* does so the effect that the ablation under cutting cannot take place easily small.

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment of the hard coating film by the example 1 of this invention.

[Drawing 2] It is the diagram showing the measurement result by the X diffraction of a titanium-nitride film according to the example 1 of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the composition ratio dependency of a titanium-nitride film degree of hardness according to the example 1 of this invention.

[Drawing 4] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 2 of this invention.

[Drawing 5] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 3 of this invention.

[Drawing 6] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 4 of this invention.

[Drawing 7] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 5 of this invention.

[Drawing 8] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 6 of this invention.

[Drawing 9] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 7 of this invention.

[Drawing 10] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 8 of this invention.

[Drawing 11] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 9 of this invention.

[Drawing 12] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 10 of this invention.

[Drawing 13] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 11 of this invention.

[Drawing 14] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 12 of this invention.

[Drawing 15] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 13 of this invention.

[Drawing 16] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 14 of this invention.

[Drawing 17] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 15 of this invention.

[Drawing 18] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 16 of this invention.

[Drawing 19] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 17 of this invention.

[Drawing 20] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by the example 18 of this invention.

[Drawing 21] It is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment of the hard coating film by the example 19 of this invention.

[Drawing 22] It is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment of the hard coating film by the example 20 of this invention.

[Drawing 23] It is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment of the hard coating film by the example 21 of this invention.

[Drawing 24] It is the diagram showing the wave of the bias voltage impressed according to the examples 19-22 of this invention.

[Drawing 25] It is the diagram showing the wave of the bias voltage impressed according to the examples 19-22 of this invention.

[Drawing 26] It is the diagram showing the wave of the bias voltage impressed according to the examples 19-22 of this invention.

[Drawing 27] It is the diagram showing the wave of the bias voltage impressed according to the examples 19-22 of this invention.

[Drawing 28] It is the diagram showing the wave of the bias voltage impressed according to the examples 19-22 of this invention.

[Drawing 29] It is the diagram showing the wave of the bias voltage impressed according to the examples 19-22 of this invention.

[Drawing 30] It is the diagram showing the wave of the bias voltage impressed according to the examples 19-22 of this invention.

[Drawing 31] It is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment of the hard coating film by the example 22 of this invention.

[Drawing 32] It is the outline cross section showing the vacuum evaporationo equipment of the conventional hard coating film.

[Drawing 33] It is the sectional side elevation showing the hard coating film by which vacuum evaporationo was carried out with

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

conventional vacuum evaporatio equipment.

[Description of Notations]

1 Base Material, 2 Base-Material Electrode Holder, 3 Vacuum Tub, 4 Exhaust Air System, 5 Gas Feed System, Six evaporation sources, 7 DC power supply, 8 A titanium-nitride film, 9 Metal ion source, 10 16 The source of a gas ion, 11-14, 17 A hardening layer, 15 A ground layer, 18 A surface-protection layer, 20 The axis of rotation, 21 A heating means, 22 23 Cooling piping, 25 An insulating means, 24 rotation drive system, 26, 27, 29 A power supply, 28 Gas feed system.

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the hard coating film which is a hard coating film with which the base-material front face was coated, and is characterized by this hard coating film being  $TiN_x$  ( $0 < x < 1$ ) to which nitrogen composition changes from the above-mentioned base material toward the front face of a hard coating film.

[Claim 2] A hard coating film is a hard coating film given in the 1st term of a claim characterized by including at least one sort of the mixed crystal of the mixed crystal of Ti, Ti, and  $Ti_2N$ ,  $Ti_2N$  and  $Ti_2N$ , and TiN.

[Claim 3] the [ the 1st term of a claim characterized by a hard coating film containing the mixed crystal of TiC, or ] -- a hard coating film given in 2 terms

[Claim 4] For the ground layer on the front face of a base material, the 1st term of a claim characterized by being Ti layer 1 micrometer or less or the 3rd term is the hard coating film of a publication either.

[Claim 5] The hard coating film given in the 1st term of a claim characterized by preparing the surface-protection layer which consists of a TiN layer 1 micrometer or less in the front face of a hard coating film.

[Claim 6] A hard coating film is a hard coating film given in the 1st term of a claim characterized by the bird clapper from the material of the AlN system replaced by the metallic element chosen from the group which consists of aluminum, W, Cr, Zr, B, and Si instead of, WN system, a CrN system, a ZrN system, BN system, and a SiN system. [ Ti ]

[Claim 7] It is the hard coating film which is a hard coating film with which the base-material front face was coated, and is characterized by this hard coating film being  $TiC_x$  ( $0 < x < 1$ ) to which carbon composition changes from the above-mentioned base material toward the front face of a hard coating film.

[Claim 8] A hard coating film is the mixed crystal of Ti, Ti, and TiC, and a hard coating film given in the 7th term of a claim characterized by including at least one sort of TiC.

[Claim 9] the [ the 7th term of a claim characterized by the ground layer on the front face of a base material being a Ti layer 1 micrometer or less, or ] -- a hard coating film given in 8 terms

[Claim 10] The 7th term of a claim characterized by preparing the surface-protection layer which consists of a TiN layer 1 micrometer or less in the front face of a hard coating film, or the 9th term is the hard coating film of a publication either.

[Claim 11] Vacuum evaporatio equipment of the hard coating film characterized by providing the following. The vacuum tub by which the predetermined degree of vacuum was held. The base material arranged in this vacuum tub. The rolling mechanism turning around this base material. One source of a gas ion which is countered, carried out and established in the base-material temperature control mechanism which heats or cools the above-mentioned base material, and the vacuum evaporatio side of the above-mentioned base material, dissociates or ionizes the gas containing at least one or more kinds of metallic elements, and the mixed gas of a nonmetallic element, and irradiates the above-mentioned base material.

[Claim 12] Vacuum evaporatio equipment of the hard coating film characterized by providing the following. The vacuum tub by which the predetermined degree of vacuum was held. The base material arranged in this vacuum tub. The rolling mechanism turning around this base material. The metal ion source which is countered, carried out and prepared in the base-material temperature-control mechanism which heats or cools the above-mentioned base material, and the vacuum evaporatio side of the above-mentioned base material, dissociates or ionizes the gas containing at least one or more kinds of metallic elements, and irradiates the above-mentioned base material, and the source of a gas ion which is countered and established in the vacuum-evaporatio side of the above-mentioned base material, dissociates or ionizes the mixed gas of a nonmetallic element, and irradiates the above-mentioned base material.

[Claim 13] the [ the 11th term of a claim characterized by for the base material having turned the vacuum evaporatio side upward, and having arranged it, or ] -- the vacuum evaporatio equipment of a hard coating film given in 12 terms

[Claim 14] the [ the 11th term of a claim characterized by for the base material having \*\*\*\*ed the vacuum evaporatio side sideways, and having arranged it, or ] -- the vacuum evaporatio equipment of a hard coating film given in 12 terms

[Claim 15] the [ the 11th term of a claim characterized by performing vacuum evaporatio, moving the source of a gas ion, or a metal ion source or ] -- the vacuum evaporatio equipment of a hard coating film given in 12 terms

[Claim 16] Vacuum evaporatio equipment of the hard coating film given in the 11th term of a claim characterized by establishing the 1st bias means which carries out bias of the base material to predetermined voltage, establishing the 2nd bias means which carries out bias of the base material to ground potential or an electronegative potential by this 1st bias means, and carries out bias of the source of a gas ion to predetermined voltage, and carrying out bias of the source of a gas ion to potential

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



higher than the potential of the above-mentioned base material by this 2nd bias means.

[Claim 17] Vacuum evaporationo equipment of the hard coating film given in the 16th term of a claim characterized by carrying out bias of the source of a gas ion to potential lower than the potential of a base material by the 2nd bias means.

[Claim 18] Vacuum evaporationo equipment of the hard coating film given in the 12th term of a claim characterized by establishing the 1st bias means which carries out bias of the base material to predetermined voltage, establishing the 2nd bias means which carries out bias of the above-mentioned base material to ground potential or an electronegative potential by this 1st bias means, and carries out bias of the metal ion source to predetermined voltage, and carrying out bias of the above-mentioned metal ion source by this 2nd bias means highly or lower than the potential of the above-mentioned base material.

[Claim 19] Vacuum evaporationo equipment of the hard coating film given in the 18th term of a claim characterized by establishing the 3rd bias means which carries out bias of the source of a gas ion to predetermined potential, and carrying out bias of the above-mentioned source of a gas ion by this 3rd bias means highly or lower than the potential of a base material.

[Claim 20] The 1st, the 2nd, and 3rd bias meanses are vacuum evaporationo equipment of the hard coating film given in the 19th term of a claim characterized by being the DC power supply which impress direct current voltage or the bias voltage by which half-wave rectification was carried out.

[Claim 21] The 2nd and 3rd bias meanses are vacuum evaporationo equipment of the hard coating film given in the 19th term of a claim characterized by positive or negative voltage being the AC power supply impressed by turns the shape of a step, and in the shape of a sine wave.

[Claim 22] the [ the 11th term of a claim characterized by heating a base material by irradiating the ion generated in the source of a gas ion on a base-material front face in the acceleration energy of the ion about 50 - 10 keV, and the amount of ion of about 10-1000mA, or ] -- the vacuum evaporationo equipment of a hard coating film given in 12 terms

[Claim 23] The manufacture method of the hard coating film characterized by controlling composition of a hard coating film by changing the rate of the metal or metal ion accelerated and conveyed within the vacuum tub, and the gas ion of the nonmetallic element accelerated and conveyed, and irradiating these at a base material.

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 0 4 9 7 6

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 23 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06	A	8939-4 K		
B 2 3 P 15/28	A			
// B 2 3 B 27/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数 2 3 O L

(全 2 2 頁)

(21) 出願番号 特願平 6-241404

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 10 月 5 日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 伊藤 弘基

尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 梶田 直幸

尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 花井 正博

尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外 6 名)

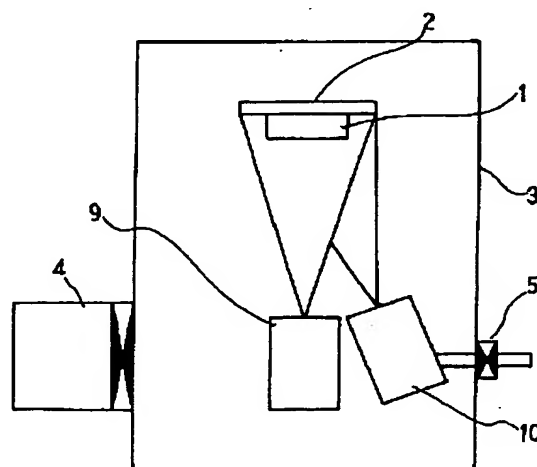
(54) 【発明の名称】 ハードコーティング膜及びその製造方法並びにハードコーティング膜の蒸着装置

## (57) 【要約】

【目的】 硬い材料を加工しても摩耗が少なく、基材との密着性が高く、さらに、硬度が高いために精度良く加工ができるハードコーティング膜及びその製造方法、並びにハードコーティング膜の蒸着装置を得ることを目的とする。

【構成】 ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、メタンガス、アンモニアガス等の窒素元素または炭素元素を含むガスをガスイオン源 10 に導入し、ガスイオンを基材 1 に照射する。一方、金属イオン源 9 を稼働させ、チタン等の金属材料のイオンを基材 1 に照射する。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して、窒化チタン等が基材 1 上に形成される。

【効果】 基材との密着性が高く、膜組成を連続的に変えることができ、膜歪が小さく切削中の剥離が起こりにくいハードコーティング膜が得られる。



- 1 : 基材
- 2 : 基材ホルダー
- 3 : 真空槽
- 4 : 弁装置
- 5 : ガス導入系
- 9 : 金属イオン源
- 10 : ガスイオン源

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面にコーティングされたハードコーティング膜であって、このハードコーティング膜は、上記基材からハードコーティング膜の表面に向かって窒素組成が変化する  $TiNx$  ( $0 < x < 1$ ) であることを特徴とするハードコーティング膜。

【請求項 2】 ハードコーティング膜は、 $Ti$ 、 $Ti$  と  $Ti_2N$  との混晶、 $Ti_2N$ 、及び  $Ti_2N$  と  $TiN$  との混晶の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項第 1 項記載のハードコーティング膜。

【請求項 3】 ハードコーティング膜は、 $TiC$  の混晶を含むことを特徴とする請求項第 1 項又は第 2 項記載のハードコーティング膜。

【請求項 4】 基材表面の下地層は、 $1\mu m$  以下の  $Ti$  層であることを特徴とする請求項第 1 項ないし第 3 項のいずれか記載のハードコーティング膜。

【請求項 5】 ハードコーティング膜の表面に、 $1\mu m$  以下の  $TiN$  層からなる表面保護層を設けたことを特徴とする請求項第 1 項記載のハードコーティング膜。

【請求項 6】 ハードコーティング膜は、 $Ti$  の代わりに  $Al$ 、 $W$ 、 $Cr$ 、 $Zr$ 、 $B$  及び  $Si$  からなる群から選ばれた金属元素で置き換えた  $AlN$  系、 $WN$  系、 $CrN$  系、 $ZrN$  系、 $BN$  系及び  $SiN$  系の材料からなることを特徴とする請求項第 1 項記載のハードコーティング膜。

【請求項 7】 基材表面にコーティングされたハードコーティング膜であって、このハードコーティング膜は、上記基材からハードコーティング膜の表面に向かって炭素組成が変化する  $TiCx$  ( $0 < x < 1$ ) であることを特徴とするハードコーティング膜。

【請求項 8】 ハードコーティング膜は、 $Ti$ 、 $Ti$  と  $TiC$  との混晶、及び  $TiC$  の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項第 7 項記載のハードコーティング膜。

【請求項 9】 基材表面の下地層は、 $1\mu m$  以下の  $Ti$  層であることを特徴とする請求項第 7 項又は第 8 項記載のハードコーティング膜。

【請求項 10】 ハードコーティング膜の表面に、 $1\mu m$  以下の  $TiN$  層からなる表面保護層を設けたことを特徴とする請求項第 7 項ないし第 9 項のいずれか記載のハードコーティング膜。

【請求項 11】 所定の真空度の保持された真空槽と、この真空槽内に配置された基材と、この基材を回転する回転機構と、上記基材を加熱又は冷却する基材温度調節機構と、上記基材の蒸着面に対向して設けられ、少なくとも 1 種類以上の金属元素を含むガス及び非金属元素の混合ガスを解離又はイオン化して上記基材に照射する 1 個のガスイオン源とを備えたことを特徴とするハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 12】 所定の真空度の保持された真空槽と、

この真空槽内に配置された基材と、この基材を回転する回転機構と、上記基材を加熱又は冷却する基材温度調節機構と、上記基材の蒸着面に対向して設けられ、少なくとも 1 種類以上の金属元素を含むガスを解離又はイオン化して上記基材に照射する金属イオン源と、上記基材の蒸着面に対向して設けられ、非金属元素の混合ガスを解離又はイオン化して上記基材に照射するガスイオン源とを備えたことを特徴とするハードコーティング膜の蒸着装置。

10 【請求項 13】 基材はその蒸着面を上向きにして配置したことを特徴とする請求項第 1 項又は第 1 2 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 14】 基材はその蒸着面を横向きにして配置したことを特徴とする請求項第 1 項又は第 1 2 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 15】 ガスイオン源又は金属イオン源を移動させながら蒸着を行うことを特徴とする請求項第 1 項又は第 1 2 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

20 【請求項 16】 基材を所定の電圧にバイアスする第 1 のバイアス手段を設け、この第 1 のバイアス手段により基材をアース電位又は負の電位にバイアスし、ガスイオン源を所定の電圧にバイアスする第 2 のバイアス手段を設け、この第 2 のバイアス手段によりガスイオン源を上記基材の電位より高い電位にバイアスすることを特徴とする請求項第 1 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 17】 第 2 のバイアス手段によりガスイオン源を基材の電位より低い電位にバイアスすることを特徴とする請求項第 1 6 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

30 【請求項 18】 基材を所定の電圧にバイアスする第 1 のバイアス手段を設け、この第 1 のバイアス手段により上記基材をアース電位又は負の電位にバイアスし、金属イオン源を所定の電圧にバイアスする第 2 のバイアス手段を設け、この第 2 のバイアス手段により上記金属イオン源を上記基材の電位より高く又は低くバイアスすることを特徴とする請求項第 1 2 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 19】 ガスイオン源を所定の電位にバイアスする第 3 のバイアス手段を設け、この第 3 のバイアス手段により上記ガスイオン源を基材の電位より高く又は低くバイアスすることを特徴とする請求項第 1 8 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 20】 第 1、第 2 及び第 3 のバイアス手段は、直流電圧又は半波整流されたバイアス電圧を印加する直流電源であることを特徴とする請求項第 1 9 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 21】 第 2 及び第 3 のバイアス手段は、正又は負の電圧がステップ状又は正弦波状に交互に印加される交流電源であることを特徴とする請求項第 1 9 項記載

のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 22】 ガスイオン源で発生したイオンを 50 ~ 10 keV 程度のイオンの加速エネルギーと 10 ~ 1000 mA 程度のイオン量で基材表面に照射することにより、基材の加熱を行うことを特徴とする請求項第 1 項又は第 12 項記載のハードコーティング膜の蒸着装置。

【請求項 23】 真空槽内で加速して輸送された金属又は金属イオンと、加速して輸送された非金属元素のガスイオンとの割合を変えてこれらを基材に照射することにより、ハードコーティング膜の組成を制御することを特徴とするハードコーティング膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ハードコーティング膜及びその製造方法、並びにハードコーティング膜の蒸着装置、特に、金型、切削工具もしくはベアリング等の硬度と耐摩耗性が要求される機械部品の長寿命化を実現するために、この機械部品表面に形成されるハードコーティング膜及びその製造方法、並びにハードコーティング膜の蒸着装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびダイヤモンドライクカーボン膜が、ドリル等の切削工具、磁気ディスク装置の記憶媒体の表面を保護するハードコーティング膜として使われている。図 32 は、薄膜作製技術における諸問題およびトラブル対策（経営開発センター出版部）に示されたイオンプレーティング装置の概略断面図である。図において、1 は基材、2 は基材ホルダー、3 は真空槽、4 は真空槽 3 の排気系、5 はガス導入系、6 は蒸発源、7 は基材 1 にバイアス電圧を印加する直流電源である。

【0003】 従来のイオンプレーティング装置は上述したように構成され、まず、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、蒸発源 6 を稼働させ、蒸発材料（チタン）を加熱して蒸発させる。一方、ガス導入系 5 によって窒素ガスを導入すると、窒素ガス雰囲気中で蒸発材料が窒化反応して、窒化チタンが基材 1 上に付着して、図 33 に示すように、ハードコーティング膜である窒化チタン膜 8 が形成される。このとき、直流電源 7 により基材ホルダー 2 に負のバイアス電圧を印加すると、イオン化された蒸発材料が加速されて基材 1 に入射するので、付着力をやや向上させることが可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述したようなイオンプレーティング装置で形成されたハードコーティング膜では、切削中に工具表面から剥離したり、特に、硬い材料を加工したりするときに摩耗が激しくなって、工具寿命が極端に短くなったり、精度良く部品を加工することができなくなるという問題点があった。また、金属蒸発

源を用いるので上向き蒸着しかできないため、基材が重量物となっても真空槽の上側に固定する必要があるので頑丈な基材ホルダーを製作する必要がある。この発明はこのような問題点を解決するためになされたもので、工具との密着性が高く、また硬度も高いハードコーティング膜及びその製造方法を得ることを目的とする。さらに、基材を下側に置いて下向き蒸着を可能にするハードコーティング膜の蒸着装置を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明の請求項第 1 項に係る発明は、基材表面にコーティングされたハードコーティング膜であって、このハードコーティング膜は、上記基材からハードコーティング膜の表面に向かって窒素組成が変化する TiN<sub>x</sub> (0 < x < 1) からなる。

【0006】 この発明の請求項第 2 項に係る発明は、ハードコーティング膜が Ti、Ti と Ti<sub>2</sub>N との混晶、Ti<sub>2</sub>N、及び Ti<sub>2</sub>N と TiN との混晶の少なくとも 1 種を含むものである。

【0007】 この発明の請求項第 3 項に係る発明は、ハードコーティング膜が TiC の混晶を含むものである。

【0008】 この発明の請求項第 4 項に係る発明は、基材表面の下地層が 1 μm 以下の Ti 層である。

【0009】 この発明の請求項第 5 項に係る発明は、ハードコーティング膜の表面に 1 μm 以下の TiN 層からなる表面保護層を設けたものである。

【0010】 この発明の請求項第 6 項に係る発明は、ハードコーティング膜が Ti の代わりに Al、W、Cr、Zr、B 及び Si からなる群から選ばれた金属元素で置き換えた AlN 系、WN 系、CrN 系、ZrN 系、BN 系及び SiN 系の材料からなるものである。

【0011】 この発明の請求項第 7 項に係る発明は、基材表面にコーティングされたハードコーティング膜であって、このハードコーティング膜は、上記基材からハードコーティング膜の表面に向かって炭素組成が変化する TiC<sub>x</sub> (0 < x < 1) である。

【0012】 この発明の請求項第 8 項に係る発明は、ハードコーティング膜が Ti、Ti と TiC との混晶、及び TiC の少なくとも 1 種を含むものである。

【0013】 この発明の請求項第 9 項に係る発明は、基材表面の下地層が 1 μm 以下の Ti 層である。

【0014】 この発明の請求項第 10 項に係る発明は、ハードコーティング膜の表面に 1 μm 以下の TiN 層からなる表面保護層を設けたものである。

【0015】 この発明の請求項第 11 項に係る発明は、所定の真空度の保持された真空槽と、この真空槽内に配置された基材と、この基材を回転する回転機構と、上記基材を加熱又は冷却する基材温度調節機構と、上記基材の蒸着面に対向して設けられ、少なくとも 1 種類以上の金属元素を含むガス及び非金属元素の混合ガスを解離又はイオン化して上記基材に照射する 1 個のガスイ

ン源とを備えたものである。

【0016】この発明の請求項第12項に係る発明は、所定の真空度の保持された真空槽と、この真空槽内に配置された基材と、この基材を回転する回転機構と、上記基材を加熱又は冷却する基材温度調節機構と、上記基材の蒸着面に対向してして設けられ、少なくとも1種類以上の金属元素を含むガスを解離又はイオン化して上記基材に照射する金属イオン源と、上記基材の蒸着面に対向して設けられ、非金属元素の混合ガスを解離又はイオン化して上記基材に照射するガスイオン源とを備えたものである。

【0017】この発明の請求項第13項に係る発明は、基材をその蒸着面を上向きにして配置したものである。

【0018】この発明の請求項第14項に係る発明は、基材をその蒸着面を横向きにして配置したものである。

【0019】この発明の請求項第15項に係る発明は、ガスイオン源又は金属イオン源を移動させながら蒸着を行うものである。

【0020】この発明の請求項第16項に係る発明は、基材を所定の電圧にバイアスする第1のバイアス手段を設け、この第1のバイアス手段により基材をアース電位又は負の電位にバイアスし、ガスイオン源を所定の電圧にバイアスする第2のバイアス手段を設け、この第2のバイアス手段によりガスイオン源を上記基材の電位より高い電位にバイアスするものである。

【0021】この発明の請求項第17項に係る発明は、第2のバイアス手段によりガスイオン源を基材の電位より低い電位にバイアスするものである。

【0022】この発明の請求項第18項に係る発明は、基材を所定の電圧にバイアスする第1のバイアス手段を設け、この第1のバイアス手段により上記基材をアース電位又は負の電位にバイアスし、金属イオン源を所定の電圧にバイアスする第2のバイアス手段を設け、この第2のバイアス手段により上記金属イオン源を上記基材の電位より高く又は低くバイアスするものである。

【0023】この発明の請求項第19項に係る発明は、ガスイオン源を所定の電位にバイアスする第3のバイアス手段を設け、この第3のバイアス手段により上記ガスイオン源を基材の電位より高く又は低くバイアスするものである。

【0024】この発明の請求項第20項に係る発明は、第1、第2及び第3のバイアス手段は、直流電圧又は半波整流されたバイアス電圧を印加する直流電源であるものである。

【0025】この発明の請求項第21項に係る発明は、第2及び第3のバイアス手段は、正又は負の電圧がステップ状又は正弦波状に交互に印加される交流電源であるものである。

【0026】この発明の請求項第22項に係る発明は、ガスイオン源で発生したイオンを50~10 keV程

度のイオンの加速エネルギーと10~1000mA程度のイオン量で基材表面に照射することにより、基材の加熱を行うものである。

【0027】この発明の請求項第23項に係る発明は、真空槽内で加速して輸送された金属又は金属イオンと、加速して輸送された非金属元素のガスイオンとの割合を変えてこれらを基材に照射することにより、ハードコーティング膜の組成を制御するものである。

【0028】

【作用】この発明の請求項第1項ないし第3項、第7項及び第8項においては、窒化チタン系の硬化層の窒素組成を連続的に変化させるようにしたので、基材表面ではTiリッチの層となっているので、基材との密着力が向上する。また、硬度が高いTi<sub>2</sub>NとTiN混合層や、TiCとの混晶層が形成されているので、従来のTiNより硬度を高くすることができる。さらに、組成を連続的に変化させたので、膜歪が小さく、切削中の剥離が起こりにくい。

【0029】この発明の請求項第4項及び第9項においては、基材表面の下地層としてTi層を設けたので、付着力の高いTi層の効果で硬化層との密着力を非常に高くする。

【0030】この発明の請求項第5項及び第10項においては、硬化層の表面保護層としてTiN層を設けたので、酸化反応等により経年劣化しやすいTi<sub>2</sub>NとTiN混合層やTiCとの混晶層を保護するので、硬度の優れた特性が長持ちする。

【0031】この発明の請求項第6項においては、Tiを他の金属で置き換えたハードコーティング膜にも適用できる。

【0032】この発明の請求項第11項においては、ガスイオンを基材表面に打ち込んでハードコーティング膜を形成するようにしたので、剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができる。また、金属イオン源を使わないので、金属材料を補充する必要がなくなる。

【0033】この発明の請求項第12項においては、金属イオン及びガスイオンの相互作用により結晶構造や材料組成を自由にコントロールすることや、天然では得られない材料を蒸着することも可能となる。

【0034】この発明の請求項第13項においては、ガスイオン源又は金属イオン源をどのような下向きに置いても蒸着が可能であるため、例えば大重量の基材を真空槽の下側に置いて、下向きにイオンを照射して成膜することも可能となる。

【0035】この発明の請求項第14項においては、ガスイオン源又は金属イオン源をどのような向きに置いても蒸着が可能であるため、例えば大重量の基材を真空槽の側壁に置いて、横向きにイオンを照射して成膜することも可能となる。

【0036】この発明の請求項第15項においては、ガ

スイオン源又は金属イオン源を移動させながら蒸着を行うので、基材を回転させずに均一な成膜を行うことが可能となる。

【0037】この発明の請求項第16項においては、ガスイオンの加速エネルギーを大きくして、より剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着する。

【0038】この発明の請求項第17項においては、ガスイオン源を基材の電位より低くして、ガス元素の負イオンとガスイオン源から発生する電子を照射しながら成膜するので、ガスイオンの加速エネルギーを大きくすること、より剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着する。

【0039】この発明の請求項第18項及び第19項においては、金属イオン及びガスイオンの加速エネルギーを大きくすることで、より剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着する。

【0040】この発明の請求項第20項及び第21項においては、バイアス電圧を印加する電源として特にリップル率が低い電源を使わなくても、イオンを基材表面に打ち込んで剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着する。

【0041】この発明の請求項第22項においては、基材の加熱をガスイオン源で発生したイオンを照射することにより行うので、基材を加熱するヒーターが不要となる。

【0042】この発明の請求項第23項においては、金属イオンとガスイオンとの割合を変えてこれらを基材に照射するので、ハードコーティング膜の組成を連続的に変化させることができ、膜歪が小さく切削中の剥離が起こりにくい。

【0043】

【実施例】以下、この発明の実施例を図に基づいて説明する。

実施例1. 図1は、この発明の実施例1によるハードコーティング膜の蒸着装置を示す概略断面図である。図において、9は金属イオン源、10はガスイオン源である。なお、各図中、同一符号は同一又は相当部分を示している。次に動作について説明する。まず真空槽3内を排気系4により排気した後、ガス導入系5によってガスイオン源10に少なくとも1種類以上の窒素ガス、メタンガス、アンモニアガス等の窒素元素または炭素元素を含む非金属元素のガスを導入して、ガスイオン源10を稼働させる。ガスイオン源10では、放電等のイオン化手段によりガスをイオン化および分解して、基材1に窒素等のガスイオンを照射する一方、金属イオン源9を稼働させ、チタン等の金属材料のイオンを基材1に照射する。ガスイオンと金属イオンは、基材1上で反応して、窒化チタンが基材1上に形成される。

【0044】このとき、基材1に照射する窒素ガスイオンと金属イオンの比を変えることで、形成される窒化チ

タン系の膜組成を、例えば、TiからTiとTi<sub>2</sub>Nの混晶、TiとTi<sub>2</sub>Nの混晶からTi<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>NからTi<sub>2</sub>NとTiNの混晶、Ti<sub>2</sub>NとTiNの混晶からTiNへと連続的に変えることができる。図2は、照射する窒素ガスイオンと金属イオンの比(Ti/N)を1.3から3.8へ変えて形成したときの窒化チタン膜の結晶性をX線回折分析装置で調べたもので、これを見ると、結晶性はTiの照射割合が増加するにつれて、TiN>TiN+Ti<sub>2</sub>N>Ti<sub>2</sub>Nへと変化していることがわかる。このように、ガスイオンと金属イオンを同時照射する方法では、窒化チタン膜等のハードコーティング膜の組成を自由に制御することができる。

【0045】図3は、窒化チタン膜硬度の組成比(N/Ti)依存性を示したものである。これを見ると、窒化チタンの膜硬度は、組成比(X=N/Ti)が増加すると共に増加し、Xが0.7~0.8付近で最大の硬度となっている。このときの結晶性は、TiNとTi<sub>2</sub>Nの混晶となっている。さらに組成比(X=N/Ti)が増加すると、今度は硬度がやや低下して結晶性がTiNとなり、硬度が飽和している。このように、ガスイオンと金属イオンを同時照射する方法では、従来のTiN膜よりさらに硬度が高い膜を形成することが可能である。

【0046】また、このときの窒化チタン系の膜の色合いを見ると、Tiリッチのものは銀色、TiNとTi<sub>2</sub>Nの混晶となっているものは金色がかった銀色、TiNでは鮮やかな金色となる。また、酸素を混入させると赤みがかった金色、炭素を混入させるとこはく色に変化する。このように、ガスイオンと金属イオンを同時照射する方法では、表面の色調を自由に変えることも可能である。一方、基材と窒化チタン系の膜との付着力は、Tiリッチの状態が一番強く、窒素組成が増えてTiNに近づくにつれて弱くなる。

【0047】実施例2. 第4図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、基材1から膜表面に向かって窒素組成(X: 0<X<1)が変化する窒化チタン(TiN<sub>x</sub>)系の硬化層11を設けたものである。図1に示した蒸着装置において、真空槽3内を排気系4により排気した後、金属イオン源9を稼働させ、チタンのイオンを基材1に照射して成膜を開始する。次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に窒素ガスまたはアンモニアガス等の窒素元素を含むガスを導入して、ガスイオン源10を稼働させ、基材1に照射する窒素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材1上で反応して、窒化チタンが基材1上に形成される。このとき、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を増加させることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、TiからTiとTi<sub>2</sub>Nの混晶、TiとTi<sub>2</sub>Nの混晶からTi<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>NからTi<sub>2</sub>NとTiNの混晶、Ti<sub>2</sub>NとTiNの混晶からTiNへと連続的に変えることができる。



【0048】このように組成が連続的にTiからTiとTi<sub>2</sub>Nの混晶、TiとTi<sub>2</sub>Nの混晶からTi<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>NからTi<sub>2</sub>NとTiNの混晶、Ti<sub>2</sub>NとTiNの混晶からTiNへと窒素組成が増加している窒化チタン系の硬化層では、基材表面ではTiリッチの層となっているので基材との密着力が向上する。また、表面層に硬度が高いTi<sub>2</sub>NとTiN混合層が形成されているので、従来のTiNより硬度を高くすることができる。また、組成を連続的に変化させたので膜歪が小さく切削中の剥離が起りにくい。なお、チタンの金属イオン源9

10

【0049】実施例3. 第5図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、基材1から膜表面に向かって窒素組成(X: 0.5<X<1)が変化する窒化チタン(TiN<sub>x</sub>)系の硬化層12を設けたものである。このように組成が連続的にTi<sub>2</sub>NからTi<sub>2</sub>NとTiNの混晶、Ti<sub>2</sub>NとTiNの混晶からTiNへと窒素組成が増加している窒化チタン系の硬化層12では、硬化層12に硬度が最大となるTi<sub>2</sub>NとTiN混合層が厚く形成されているので、従来のTiNより硬度を非常に高くすることができる。

20

【0050】実施例4. 第6図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、基材1から膜表面に向かって窒素組成が変化する窒化チタン系の材料にTiCを混合した硬化層13を設けたものである。図1に示した蒸着装置において、真空槽3内を排気系4により排気した後、金属イオン源9を稼働させ、チタンのイオンを基材1に照射して成膜を開始する。次に、ガス導入系5によ

30

【0051】このとき、基材1に照射するチタンイオンに対するガスイオンの比を増加させることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、TiからTiとTi<sub>2</sub>NとTiCの混晶、TiとTi<sub>2</sub>NとTiCの混晶からTi<sub>2</sub>NとTiC、Ti<sub>2</sub>NとTiCからTi<sub>2</sub>NとTiNとTiCの混晶、Ti<sub>2</sub>NとTiNとTiCの混晶からTiNとTiCへと連続的に変えることができる。また、このときガスイオン源を2台用いて、それぞれに窒素ガス等の窒素元素を含むガスと炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入するようにすれば、膜中の炭素組成と窒素組成の比率を独立に制御できる。このように組成が連続的に窒素と炭素組成が増加している窒素チタンとTiCの硬化層では、硬化層に硬度が最大となるTi<sub>2</sub>NとTiN混合層と硬度が高いTiC層を混合したためさらに硬

50

度を高くすることができる。また組成を連続的に変化させたので膜歪が小さく切削中の剥離が起りにくい。

【0052】実施例5. 第7図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、基材1から膜表面に向かって炭素組成(X: 0<X<1)が変化する炭化チタン(TiC<sub>x</sub>)系の硬化層14を設けたものである。図1に示した蒸着装置において、真空槽3内を排気系4により排気した後、金属イオン源9を稼働させ、チタンのイオンを基材1に照射して成膜を開始する。次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入して、ガスイオン源10を稼働させ、基材1に照射する炭素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材1上で反応して炭化チタンが基材1上に形成される。このとき、基材1に照射するチタンイオンに対するガスイオンの比を増加させることで、形成される炭化チタン系の膜組成を、TiからTiとTiCの混晶、TiとTiCの混晶からTiCへと連続的に変えることができる。

【0053】このように組成が連続的にTiからTiとTiCの混晶、TiとTiCの混晶からTiCへと炭素組成が増加している炭化チタン系の硬化層では、基材表面ではTiリッチの層となっているので基材との密着力が向上する。また、表面層に硬度が高いTiC層が形成されているので、従来のTiNより硬度を高くすることができる。また、組成を連続的に変化させたので膜歪が小さく切削中の剥離が起りにくい。また、TiC系の材料を使用したためTiN系の材料より耐熱性に優れている。

【0054】実施例6. 第8図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、1μm以下のTi層からなる下地層15と、窒化チタン系の硬化層16を設けたもので、この硬化層16は、Ti<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>NとTiNの混晶、TiNまたはTiCのいずれかの層からなる二層構造のハードコーティング膜である。図1に示した蒸着装置において、真空槽3内を排気系4により排気した後、金属イオン源9を稼働させ、チタンのイオンを基材1に照射して成膜を開始する。このようにして1μm程度のTi層からなる下地層15を形成してから、次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に窒素ガスイオンまたはアンモニアガス等の窒素元素を含むガスを導入してガスイオン源10を稼働させ、基材1に窒素イオンを照射する。ガスイオンと金属イオンは基材1上で反応して、TiNの硬化層16が基材1上に形成される。このとき、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を変えることで、形成される窒化チタン系の硬化層16の組成を、Ti<sub>2</sub>NまたはTi<sub>2</sub>NとTiNの混晶またはTiNにすることができる。

【0055】実施例7. 第9図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、1μm以下のTi層からなる下地層15と、炭化窒化チタン系の硬化層17を設けた



もので、この硬化層 17 は、硬度が高い  $Ti_2N$  と  $TiC$  の混晶、 $Ti_2N$  と  $TiN$  と  $TiC$  の混晶、 $TiN$  と  $TiC$  のいずれかの層からなる二層構造のハードコーティング膜である。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射して成膜を開始する。このようにして  $1\mu m$  程度の  $Ti$  層からなる下地層 15 を形成してから、次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に窒素ガス等の窒素元素を含むガスと炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入してガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に窒素イオンと炭素イオンを照射する。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して、 $TiN$  と  $TiC$  の混晶の硬化層 17 が基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を変えることで、形成される窒化チタン系の硬化層 17 の組成を、 $Ti_2N$  と  $TiC$  の混晶または  $Ti_2N$  と  $TiN$  と  $TiC$  の混晶または  $TiN$  と  $TiC$  の混晶にすることができる。以上のようにして形成したハードコーティング膜は、硬化層と基材の間に、付着力の強い  $Ti$  の下地層を設けたので、硬化層と基材の密着力が高く加工中の剥離が起こりにくい。

【0056】実施例 8. 第 10 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、 $1\mu m$  以下の  $Ti$  層からなる下地層 15 と、基材 1 から膜表面に向かって窒素組成が変化する窒化チタン系の硬化層 11 を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射して成膜を開始する。このようにして  $1\mu m$  程度の  $Ti$  層からなる下地層 15 を形成してから、次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に窒素ガスまたはアンモニアガス等の窒素元素を含むガスを導入してガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に照射する窒素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して、窒化チタン系の硬化層 11 が基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を増加させることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、 $Ti$  から  $Ti$  と  $Ti_2N$  の混晶、 $Ti$  と  $Ti_2N$  の混晶から  $Ti_2N$ 、 $Ti_2N$  から  $Ti_2N$  と  $TiN$  の混晶、 $Ti_2N$  と  $TiN$  の混晶から  $TiN$  へと連続的に変えることができる。

【0057】実施例 9. 第 11 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、 $1\mu m$  以下の  $Ti$  層からなる下地層 15 と、基材 1 から膜表面に向かって窒素組成と炭素組成が変化する炭化窒化チタン系の硬化層 13 を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射して成膜を開始する。このようにして  $1\mu m$  程度の  $Ti$  層からなる下地層 15 を形成してから、次に、ガス導入系 5 によ

てガスイオン源 10 に窒素ガス等の窒素元素を含むガスと炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入して、ガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に照射する窒素イオンと炭素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して、窒化炭化チタン 13 が基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対するガスイオンの比を増加させることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、 $Ti$  から  $Ti$  と  $Ti_2N$  と  $TiC$  の混晶、 $Ti$  と  $Ti_2N$  と  $TiC$  の混晶から  $Ti_2N$  と  $TiC$ 、 $Ti_2N$  と  $TiC$  から  $Ti_2N$  と  $TiN$  と  $TiC$  の混晶、 $Ti_2N$  と  $TiN$  と  $TiC$  の混晶から  $TiN$  と  $TiC$  へと連続的に変えることができる。また、このときガスイオン源を 2 台用いて、それぞれに窒素ガス等の窒素元素を含むガスと炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入するようにすれば、膜中の炭素組成と窒素組成の比率を独立に制御できる。

【0058】実施例 10. 第 12 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、 $1\mu m$  以下の  $Ti$  層からなる下地層 15 と、基材 1 から膜表面に向かって炭素組成が変化する炭化チタン系の硬化層 14 を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射して成膜を開始する。このようにして  $1\mu m$  程度の  $Ti$  層からなる下地層 15 を形成してから、次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入して、ガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に照射する炭素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して、炭化チタンが基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対するガスイオンの比を増加させることで、形成される炭化チタン系の膜組成を、 $Ti$  から  $Ti$  と  $TiC$  の混晶、 $Ti$  と  $TiC$  の混晶から  $TiC$  へと連続的に変えることができる。以上のようにして形成したハードコーティング膜は、硬化層と基材の間に、付着力の強い  $Ti$  の下地層を設けたので、硬化層と基材の密着力が高く加工中の剥離が起こりにくいばかりではなく、組成を連続的に変化させたので膜歪が小さく切削中の剥離が起こりにくい。

【0059】実施例 11. 第 13 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、 $1\mu m$  以下の  $TiN$  層からなる表面保護層 18 と、基材 1 から膜表面に向かって窒素組成が変化する窒化チタン系の硬化層 11 を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射する。次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に窒素ガスまたはアンモニアガス等の窒素元素を含むガスを導入してガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に照射する窒素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基

材 1 上で反応して、窒化チタン系の硬化層 11 が基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を増加させることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、Ti から Ti と  $Ti_2N$  の混晶、Ti と  $Ti_2N$  の混晶から  $Ti_2N$ 、 $Ti_2N$  から  $Ti_2N$  と TiN の混晶、 $Ti_2N$  と TiN の混晶から TiN へと連続的に変えることができる。次に、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ等しくすることで、1  $\mu m$  程度の TiN 層からなる表面保護層 18 を形成する。

【0060】実施例 12. 第 14 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、1  $\mu m$  以下の TiN 層からなる表面保護層 18 と、基材 1 から膜表面に向かって窒素組成と炭素組成が変化する炭化窒化チタン系の硬化層 13 を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射する。次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に窒素ガス等の窒素元素を含むガスと炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入してガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に照射する窒素イオンと炭素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは基材 1 上で反応して、窒化炭化チタン 13 が基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対するガスイオンの比を増加させることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、Ti から Ti と  $Ti_2N$  と TiC の混晶、Ti と  $Ti_2N$  と TiC の混晶から  $Ti_2N$  と TiC、 $Ti_2N$  と TiC から  $Ti_2N$  と TiN と TiC の混晶、 $Ti_2N$  と TiN と TiC の混晶から TiN と TiC へと連続的に変えることができる。次に、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ等しくすることで、1  $\mu m$  程度の TiN 層からなる表面保護層 18 を形成する。

【0061】実施例 13. 第 15 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、1  $\mu m$  以下の TiN 層からなる表面保護層 18 と、基材 1 から膜表面に向かって窒素組成が変化する炭化チタン系の硬化層 14 を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射する。次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入してガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に照射する炭素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して炭化チタンが基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対するガスイオンの比を増加させることで、形成される炭化チタン系の膜組成を、Ti から Ti と TiC の混晶、Ti と TiC の混晶から TiC へと連続的に変えることができる。次に、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ

等しくすることで、1  $\mu m$  程度 TiN 層からなる表面保護層 18 を形成する。

【0062】以上のようにして形成したハードコーティング膜は、硬化層と基材の間に、窒化チタン系の硬化層の表面保護層として 1  $\mu m$  以下の TiN 層を設けたので、酸化反応等により経年劣化しやすい  $Ti_2N$  と TiN との混晶層や、TiC との混晶層を保護するので、硬度等の優れた特性が長持ちするという効果があるばかりではなく、組成を連続的に変化させたので膜歪が小さく切削中の剥離がおこりにくい。TiN 表面保護層は鮮やかな金色であるが、酸素や混入させると赤みがかった金色、炭素を混入させるとこはく色に変化させることができ装飾感を与えることもできる。

【0063】実施例 14. 第 16 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、1  $\mu m$  以下の Ti 層からなる下地層 15 と、1  $\mu m$  以下の TiN 層からなる表面保護層 18 と、硬化層 16 とからなり、この硬化層 16 は、 $Ti_2N$ 、 $Ti_2N$  と TiN の混晶、TiN または TiC のいずれかの層を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射して成膜を開始する。このようにして 1  $\mu m$  程度以下の Ti 層からなる下地層 15 を形成してから、次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に窒素ガスまたはアンモニアガス等の窒素元素を含むガスを導入してガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に窒素イオンを照射する。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して TiN の硬化層 16 が基材 1 上に形成される。このとき、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を変えることで、形成される窒化チタン系の硬化層 16 の組成を  $Ti_2N$  または  $Ti_2N$  と TiN の混晶または TiN にすることができる。次に、基材 1 に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ等しくすることで、1  $\mu m$  程度以下の TiN 層からなる表面保護層 18 を形成する。

【0064】実施例 15. 第 17 図の基材 1 上に形成されたハードコーティング膜は、1  $\mu m$  以下の Ti 層からなる下地層 15 と、1  $\mu m$  以下の TiN 層からなる表面保護層 18 と、硬化層 17 とからなり、この硬化層 17 は、 $Ti_2N$  と TiC の混晶、 $Ti_2N$  と TiN と TiC の混晶、TiN と TiC の混晶のいずれかの層を設けたものである。図 1 に示した蒸着装置において、真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、金属イオン源 9 を稼働させ、チタンのイオンを基材 1 に照射して成膜を開始する。このようにして 1  $\mu m$  程度の Ti 層からなる下地層 15 を形成してから、次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に窒素ガス等の窒素元素を含むガスと炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入してガスイオン源 10 を稼働させ、基材 1 に窒素イオンと炭素イオンを照射する。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応し

て、 $TiN$ と $TiC$ の混晶の硬化層17が基材1上に形成される。このとき、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を変えることで、形成される窒化チタン系の硬化層17の組成を、 $Ti_2N$ と $TiC$ の混晶または $Ti_2N$ と $TiN$ と $TiC$ の混晶または $TiN$ と $TiC$ の混晶にすることができる。次に、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ等しくすることで、 $1\mu m$ 程度以下の $TiN$ 層からなる表面保護層18を形成する。

【0065】実施例16. 第18図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、 $1\mu m$ 以下の $Ti$ 層からなる下地層15と、 $1\mu m$ 以下の $TiN$ 層からなる表面保護層18と、基材1から膜表面に向かって窒素組成が変化する窒化チタン系の硬化層11を設けたものである。図1に示した蒸着装置において、真空槽3内を排気系4により排気した後、金属イオン源9を稼働させ、チタンのイオンを基材1に照射して成膜を開始する。このようにして $1\mu m$ 程度の $Ti$ 層からなる下地層15を形成してから、次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に窒素ガスまたはアンモニアガス等の窒素元素を含むガスを導入してガスイオン源10を稼働させ、基材1に照射する窒素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材1上で反応して窒化チタン系の硬化層11が基材1上に形成される。このとき、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を増加させることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、 $Ti$ から $Ti$ と $Ti_2N$ の混晶、 $Ti$ と $Ti_2N$ の混晶から $Ti_2N$ 、 $Ti_2N$ から $Ti_2N$ と $TiN$ の混晶、 $Ti_2N$ と $TiN$ の混晶から $TiN$ へと連続的に変えることができる。次に、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ等しくすることで、 $1\mu m$ 程度以下の $TiN$ 層からなる表面保護層18を形成する。

【0066】実施例17. 図19図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、 $1\mu m$ 以下の $Ti$ 層からなる下地層15と、 $1\mu m$ 以下の $TiN$ 層からなる表面保護層18と、基材1から膜表面に向かって窒素組成と炭素組成が変化する炭化窒化チタン系の硬化層13を設けたものである。図1に示した蒸着装置において、真空槽3内を排気系4により排気した後、金属イオン源9を稼働させ、チタンのイオンを基材1に照射して成膜を開始する。このようにして $1\mu m$ 程度の $Ti$ 層からなる下地層15を形成してから、次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に窒素ガス等の窒素元素を含むガスと炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入してガスイオン源10を稼働させ、基材1に窒素イオンと炭素イオンを照射する。ガスイオンと金属イオンは、基材1上で反応して $TiN$ と $TiC$ の混晶の硬化層17が基材1上に形成される。このとき、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比を変えることで、形成される

窒化チタン系の硬化層17の組成を、 $Ti_2N$ と $TiC$ の混晶または $Ti_2N$ と $TiN$ と $TiC$ の混晶または $TiN$ と $TiC$ の混晶にすることができる。次に基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ等しくすることで、 $1\mu m$ 程度以下の $TiN$ 層からなる表面保護層18を形成する。

【0067】実施例18. 第20図の基材1上に形成されたハードコーティング膜は、 $1\mu m$ 以下の $Ti$ 層からなる下地層15と、 $1\mu m$ 以下の $TiN$ 層からなる表面保護層18と、基材1から膜表面に向かって炭素組成が変化する炭化チタン系の硬化層14を設けたものである。図1に示した蒸着装置において、真空槽3内を排気系4により排気した後、金属イオン源9を稼働させ、チタンのイオンを基材1に照射して成膜を開始する。このようにして $1\mu m$ 程度の $Ti$ 層からなる下地層15を形成してから、次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に炭素ガス等の炭素元素を含むガスを導入して、ガスイオン源10を稼働させ、基材1に照射する炭素イオン量を徐々に増やしていく。ガスイオンと金属イオンは、基材1上で反応して、炭化チタンが基材1上に形成される。このとき、基材1に照射するチタンイオンに対するガスイオンの比を増加させることで、形成される炭化チタン系の膜組成を、 $Ti$ から $Ti$ と $TiC$ の混晶、 $Ti$ と $TiC$ の混晶から $TiC$ へと連続的に変えることができる。次に、基材1に照射するチタンイオンに対する窒素ガスイオンの比をほぼ等しくすることで、 $1\mu m$ 程度以下の $TiN$ 層からなる表面保護層18を形成する。

【0068】以上のハードコーティング膜によれば、窒化チタン系の硬化層の下地として $1\mu m$ 以下の $Ti$ 層と、硬化層の表面保護層として $1\mu m$ 以下の $TiN$ 層を設けたので、基材と硬化層との密着力を非常に高く、また硬度等の優れた特性が長持ちさせることができる。もちろん、組成を連続的に変えたので膜歪が小さく切削中の剥離が起こりにくい。上述した図4～図20の窒化チタン系のハードコーティング膜において、チタン( $Ti$ )元素の代わりに、アルミニウム( $Al$ )、タングステン( $W$ )、クロム( $Cr$ )、ジルコニウム( $Zr$ )、ほう素( $B$ )、シリコン( $Si$ )の金属元素で置き換えて、窒化アルミニウム系、窒化タングステン系、窒化ジルコニウム系、窒化ほう素系もしくは窒化シリコン系の材料からなるハードコーティング膜、および少なくとも二種類以上の窒化アルミニウム系、窒化タングステン系、窒化クロム系、窒化ジルコニウム系、窒化ほう素系もしくは窒化シリコン系の材料の混合物からなるハードコーティング膜としてもよい。

【0069】また、図4～図20の窒化チタン系のハードコーティング膜において、窒素( $N$ )元素の代わりに、酸素元素( $O$ )もしくは、炭素元素( $C$ )で置き換えて、酸化もしくは炭化チタン系、酸化もしくは炭化ア

ルミニウム系、酸化もしくは炭化タングステン系、酸化もしくは炭化ジルコニウム系、酸化もしくは炭化ほう素系もしくは酸化もしくは炭化シリコン系の材料からなるハードコーティング膜、および少なくとも二種類以上の酸化もしくは炭化チタン系、酸化もしくは炭化アルミニウム系、酸化もしくは炭化タングステン系、酸化もしくは炭化クロム系、酸化もしくは炭化ジルコニウム系、酸化もしくは炭化ほう素系もしくは酸化もしくは炭化シリコン系の材料の混合物からなるハードコーティング膜としてもよい。

【0070】実施例19. 図21は、この発明の実施例19によるハードコーティング膜製造装置である蒸着装置を示す概略断面図である。図において、20は基材ホルダー2の回転軸、21は基材1の加熱手段、22は冷却配管、23は基材ホルダー機構にバイアス電圧を印加するための絶縁手段、24は基材ホルダー機構の回転駆動系、25はガスイオン源10にバイアス電圧を印加するための絶縁手段、26は基材ホルダー機構にバイアス電圧を印加する電源、27はガスイオン源にバイアス電圧を印加する電源である。

【0071】まず真空槽3内を排気系4により排気した後、基材ホルダー機構の回転駆動系24により基材ホルダー2の回転軸20を回転させて基材1および基材ホルダー2を回転させる。このとき、基材1の加熱手段21により、基材1表面を予備加熱することや、蒸着中の温度上昇を防ぐため冷却配管22に冷却水、冷却ガス、液体窒素等を通して基材1を冷却することも可能である。次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に少なくとも1種類以上のチタン(Ti)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、ほう素(B)、シリコン(Si)等の金属元素を含むガス、例えばTiCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、WF<sub>6</sub>ガスと、少なくとも1種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素(N)元素、酸素(O)元素もしくは炭素(C)元素を含む混合ガスを導入して、ガスイオン源10を稼働させる。ガスイオン源10では、放電等のイオン化手段によりガスをイオン化および分解して、基材1にチタン、アルミニウム、タングステン、ほう素、シリコン等の金属元素イオンと窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素イオンを照射する。このとき、バイアス電圧を印加する電源27により、真空槽3から絶縁手段25によって電気的に絶縁されているガスイオン源10にバイアス電圧を印加すると、ガスイオンをさらに加速して基材1に照射することができる。

【0072】金属元素イオン、および窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素イオンは、基材1上で反応して、セラミック系のハードコーティング膜が基材1上に形成される。さらに、基材1および基材ホルダー機構は、絶縁手段23により電気的に絶縁されているので、電源26によりバイアス電圧を印加すると、イオンをさらに加速

して基材1に照射注入することが可能となる。また、このときのガスイオン源10に導入するガス流量比を変えることで、形成されるセラミック系の膜組成を連続的に変えることができる。

【0073】以上説明したように、この発明により、ガスイオンを基材表面に打ち込んで(注入して)ハードコーティング膜を形成するようにしたので、剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができる。またイオンの加速エネルギーを大きくすることで、バルク結晶材料より天然では得られない高密度もしくは高硬度のハードコーティング膜を形成することも可能となる。また、ガスの種類および混合比を変えることにより結晶構造や材料組成を変えることも可能となる。

【0074】実施例20. 図22は、この発明の実施例20によるハードコーティング膜の蒸着装置を示す概略断面図である。図において、28はガス導入系である。まず真空槽3内を排気系4により排気した後、基材ホルダー機構の回転駆動系24により基材ホルダー2の回転軸20を回転させて基材1および基材ホルダー2を回転させる。このとき、基材1の加熱手段21により基材1の表面を予備加熱することや、蒸着中の温度上昇を防ぐため冷却配管22に冷却水、冷却ガス、液体窒素等を通して基材1を冷却することも可能である。

【0075】次に、ガス導入系5によってガスイオン源10に少なくとも1種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素(N)元素、酸素(O)元素もしくは炭素(C)元素を含む混合ガスを導入して、ガスイオン源10を稼働させる。ガスイオン源10では、放電等のイオン化手段によりガスをイオン化および分解して、基材1に窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素イオンを照射する。このとき、バイアス電圧を印加する電源27により、真空槽3から絶縁手段25によって電気的に絶縁されているガスイオン源25にバイアス電圧を印加すると、ガスイオンをさらに加速して基材1に照射することができる。

【0076】一方、ガス導入系5によってガスイオン源6に少なくとも1種類以上のチタン(Ti)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、ほう素(B)、シリコン(Si)等の金属元素を含むガス、例えばTiCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、WF<sub>6</sub>ガスを導入して、ガスイオン源(蒸発源)6を稼働させる。ガスイオン源(蒸発源)6では、放電等のイオン化手段によりガスをイオン化および分解して、基材1にチタン、アルミニウム、タングステン、ほう素、シリコン等の金属元素イオンを照射する。このとき、バイアス電圧を印加する電源29により、真空槽3から絶縁手段25によって電気的に絶縁されているガスイオン源6にバイアス電圧を印加すると、ガスイオンをさらに加速して基材1に照射することができる。

【0077】金属元素イオン、および窒素元素、酸素元

素もしくは炭素元素イオンは、基材 1 上で反応して、セラミック系のハードコーティング膜が基材 1 上に形成される。さらに基材 1 および基材ホルダー機構は、絶縁手段 2 3 により電氣的に絶縁されているので電源 2 6 によりバイアス電圧を印加すると、イオンをさらに加速して基材 1 に照射注入することが可能となる。また、このときの基材 1 に照射するガス元素イオンと金属元素イオンの比を変えることで、形成されるセラミック系の膜組成を連続的に変えることができる。以上説明したように、この発明により、上記作用に加えてさらに、複数のガスイオン種を自由に変わることができ、各ガスイオン種の相互作用により結晶構造や材料組成をさらに自由にコントロールすることや、天然では得られない材料を蒸着するも可能となる。

【0078】以上の実施例で形成されるハードコーティング膜は、窒化、酸化もしくは炭化チタン系、窒化、酸化もしくは炭化クロム系、窒化、酸化もしくは炭化アルミニウム系、窒化、酸化もしくは炭化タングステン系、窒化、酸化もしくは炭化ジルコニウム系、窒化、酸化もしくは炭化ほう素系もしくは窒化、酸化もしくは炭化シリコン系の材料からなるハードコーティング膜、および少なくとも二種類以上の窒化、酸化もしくは炭化チタン系、窒化、酸化もしくは炭化クロム系、窒化、酸化もしくは炭化アルミニウム系、窒化、酸化もしくは炭化タングステン系、窒化、酸化もしくは炭化ジルコニウム系、窒化、酸化もしくは炭化ほう素系もしくは窒化、酸化もしくは炭化シリコン系の材料の混合物、もしくはこれらの組成が連続的に変化するハードコーティング膜としてもよい。

【0079】実施例 2 1. 図 2 3 は、この発明の実施例 2 1 によるハードコーティング膜の製造装置を示す概略断面図である。まず真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後、基材ホルダー機構の回転駆動系 2 4 により上向きの基材ホルダー 2 の回転軸 2 0 を回転させて蒸着面が上向きの基材 1 および基材ホルダー 2 を回転させる。このとき、基材の加熱手段 2 1 により、基材 1 表面を予備加熱することや、蒸着中の温度上昇を防ぐため冷却配管 2 2 に冷却水、冷却ガス、液体窒素等を流して基材 1 を冷却することも可能である。

【0080】次に、ガス導入系 5 によってガスイオンを下向き、もしくは斜め下向きに照射するガスイオン源 1 0 に少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素 (N) 元素、酸素 (O) 元素もしくは炭素 (C) 元素を含む混合ガスを導入して、ガスイオン源 1 0 を稼働させる。下向きのガスイオン源 1 0 では、放電等のイオン化手段によりガスをイオン化および分解して、基材 1 に窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素イオンを照射する。このとき、バイアス電圧を印加する電源 2 7 により、真空槽 3 から絶縁手段 2 5 によって電氣的に絶縁されているガスイオン源 1

0 にバイアス電圧を印加すると、ガスイオンをさらに加速して基材 1 に照射することができる。

【0081】一方、ガス導入系 5 によってイオンを下向き、もしくは斜め下向きに照射するガスイオン源 6 に少なくとも 1 種類以上のチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ほう素 (B)、シリコン (Si) 等の金属元素を含むガス、例えば  $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $SiH_4$ 、 $WF_6$  ガスを導入して、ガスイオン源 6 を稼働させる。下向きのガスイオン源 6 では、放電等のイオン化手段によりガスをイオン化および分解して、基材 1 にチタン、アルミニウム、タングステン、ほう素、シリコン等の金属元素イオンを照射する。このとき、バイアス電圧を印加する電源 2 9 により、真空槽 3 から絶縁手段 2 5 によって電氣的に絶縁されているガスイオン源 6 にバイアス電圧を印加すると、ガスイオンをさらに加速して基材 1 に照射することができる。金属元素イオン、および窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素イオンは、基材 1 上で反応して、セラミック系のハードコーティング膜が基材 1 上に形成される。さらに基材 1 および基材ホルダー機構は、絶縁手段 2 3 により電氣的に絶縁されているので、電源 2 6 によりバイアス電圧を印加すると、イオンをさらに加速して基材 1 に照射注入することが可能となる。

【0082】以上説明したように、この発明では、金属イオン源を使わないで成膜するため、金属材料を補充する必要がなく、また、このガスイオン源ではどのような向きにも蒸着が可能であるため、例えば大重量の基材を真空槽の下側もしくは横側において、下向きもしくは横向きにイオンを照射して成膜することが可能となる。さらに、ガスイオン源を移動させて成膜することも可能なため、基材を回転させなくてもガスイオン源の移動させることにより、基材の凹凸面や垂直面にも蒸着が可能となる。上記実施例において、電源 2 6 のバイアス電圧を 0、すなわち基材 1 および基材ホルダー 2 をアース電位に保って、電源 2 7 によりガスイオン源 1 0 の正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、ガスイオンの加速エネルギーを大きくすることで、イオンを基材 1 の表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、基材電位がアース電位であるため、基材ホルダー 2、その回転手段および水冷手段を絶縁する必要がなくなる。

【0083】また上記実施例において、電源 2 6 により基材 1 および基材ホルダー 2 に負のバイアス電圧を印加する一方、電源 2 7 によりガスイオン源 1 0 をアースするか、または正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材 1 の表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できる。また、ガスイオン源 1 0 の電位がアース電位または低いバイアス電位であるため、ガスイオ



ン源 10 の電源 26 の小型化が可能となる。また上記実施例において、電源 26 のバイアス電圧を 0、すなわち基材 1 および基材ホルダー 2 をアース電位に保って、電源 27 により少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素を含むガスの解離種とイオンを照射するガスイオン源 10 の正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源 29 により少なくとも 1 種類以上のチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ほう素

(B)、シリコン (Si) 等の金属元素を含むガスの解離種とイオンを照射するガスイオン源 6 に正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材 1 の表面に打ち込んで

(注入して) ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、基材電位がアース電位であるため、基材ホルダー 2、その回転手段および水冷手段を絶縁する必要がなくなる。

【0084】また上記実施例において、電源 26 のバイアス電圧を 0、すなわち基材 1 および基材ホルダー 2 をアース電位に保って、電源 27 により少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素を含むガスの解離種とイオンを照射するガスイオン源 10 に負のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の負イオンおよび電子を照射すると共に、電源 29 により少なくとも 1 種類以上のチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ほう素 (B)、シリコン (Si) 等の金属元素を含むガスの解離種とイオンを照射するガスイオン源 6 に正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで (注入して) ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、基材電位がアース電位であるため、基材ホルダー 2、その回転手段および水冷手段を絶縁する必要がない。また負電荷であるガスイオンと正電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射するようにしたので、荷電粒子の電荷量を中和して成膜が行うことができる。

【0085】また上記実施例において、電源 26 のバイアス電圧を 0、すなわち基材 1 および基材ホルダー 2 をアース電位に保って、電源 27 により少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素を含むガスの解離種とイオンを照射するガスイオン源 10 の正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源 29 により少なくとも 1 種類以上のチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ほう素 (B)、シリコン (Si) 等の金属元素を含むガスの解離種と負イオンおよび電子を照射するガスイオン源 6 に正のバイアス電圧を印加して基材 1 に

ガス元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで (注入して) ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、基材電位がアース電位であるため、基材のホルダー、この回転手段および水冷手段を絶縁する必要がない。また負電荷であるガスイオンと正電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和して成膜が行うことができる。

【0086】また上記実施例において、電源 26 により基材 1 および基材ホルダー 2 に負のバイアス電圧を印加する一方、電源 27 により少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素を含むガスの解離種とイオンを照射するガスイオン源 10 をアース電位または正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源 29 により少なくとも 1 種類以上のチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ほう素 (B)、シリコン (Si) 等の金属元素を含むガスの解離種と負イオンおよび電子を照射するガスイオン源 6 をアース電位または正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで (注入して) ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、またガスイオン源 6 の電位がアース電位または低いバイアス電圧であるため、ガスイオン源 6 の電源の小型化が可能となる。

【0087】また上記実施例において、電源 26 により基材 1 および基材ホルダー 2 に負のバイアス電圧を印加する一方、電源 27 により少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素を含むガスの解離種とイオンを照射するガスイオン源 10 を基材 1 の電位より大きな負の電位に保って基材 1 に金属元素の負イオンとガスイオン源から発生する電子を照射すると共に、電源 29 により少なくとも 1 種類以上のチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ほう素 (B)、シリコン (Si) 等の金属元素を含むガスの解離種と負イオンおよび電子を照射するガスイオン源 6 をアース電位または正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで (注入して) ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、負電荷であるガスイオンと正電荷であるガスイオンおよび電子を金属表面に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和して成膜が行うことができる。

【0088】また上記実施例において、電源 26 により基材 1 および基材ホルダー 2 に負のバイアス電圧を印加する一方、電源 27 により少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、酸素ガスもしくは炭化水素系のガス、もしくは窒素元素、酸素元素もしくは炭素元素を含むガスの解離種

とイオンを照射するガスイオン源 10 をアース電位または正のバイアス電圧を印加して基材 1 にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源 29 により少なくとも 1 種類以上のチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ほう素 (B)、シリコン (Si) 等の金属元素を含むガスの解離種と負イオンおよび電子を照射するガスイオン源 6 を基材 1 の電位より大きな負の電位に保って基材 1 に金属元素の負イオンとイオン源から発生する電子を照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、負電荷であるガスイオンと正電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和して成膜が行うことができる。

【0089】また上記実施例において、基材 1 および基材ホルダー 2 にバイアス電圧を印加する電源 26 からの出力電圧は、図 24 に示すような直流電圧、図 25 に示すような半波整流された負のバイアス電圧を印加する直流電圧、または図 26 に示すようなステップ状の負の電圧、または図 27 および図 28 に示すような負の電圧が印加される時間が正の電圧に印加される時間より長い交流電圧とするようにしたので、特にリップル率が低い電源を使わなくても、イオン源から発生する正イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができ、また電源のコスト低減が容易で、小型化が可能である。

【0090】また上記実施例において、基材 1 および基材ホルダー 2 にバイアス電圧を印加する電源 26 からの出力電圧は、図 29 に示すような正弦波状の交流電源、図 30 に示すようなステップ状の交流電源としたので、基材 1 に対して正電荷のイオンと負電荷のイオンおよび電子を基材表面に交互に照射し荷電粒子の電荷量を中和して成膜が行われる。また、イオンの加速エネルギーを大きくすることで、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成するようにしたので、剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができる。また上記実施例において、金属蒸発源もしくは金属イオン源 9 およびガスイオン源 10 および 6 にバイアス電圧を印加する電源 27 および 29 からの出力電圧は、図 29 に示すような正弦波状の交流電源、図 30 に示すようなステップ状の交流電源としたので、基材 1 に対して正電荷のイオンと負電荷のイオンおよび電子を基材表面に交互に照射し荷電粒子の電荷量を中和して成膜が行われる。

【0091】実施例 22. 図 31 は、この発明の実施例 22 によるハードコーティング膜の蒸着装置を示す概略断面図である。まず真空槽 3 内を排気系 4 により排気した後基材ホルダー機構の回転駆動系 24 により基材ホルダー 2 の回転軸 20 を回転させて基材 1 および基材ホルダー 2 を回転させる。このとき、基材 1 の加熱手段 21

により、基材 1 表面を予備加熱することや、蒸着中の温度上昇を防ぐため冷却配管 22 に冷却水、冷却ガス、液体窒素等を流して基材 1 を冷却することも可能である。次に、ガス導入系 5 によってガスイオン源 10 に少なくとも 1 種類以上の窒素ガス、メタンガス、アンモニアガス等の窒素元素または炭素元素を含むガスを導入して、ガスイオン源 10 を稼働させる。ガスイオン源 10 では、放電等のイオン化手段によりガスをイオン化および分解して、基材 1 に窒素等のガスイオンを照射する。このとき、バイアス電圧を印加する電源 27 により、真空槽 3 から絶縁手段 25 によって電氣的に絶縁されているガスイオン源 10 にバイアス電圧を印加すると、ガスイオンをさらに加速して基材 1 に照射することができる。

【0092】一方、金属イオン源 9 を稼働させ、チタン等の金属材料のイオンを基材 1 に照射する。このときも、バイアス電圧を印加する電源 29 により、真空槽 3 から絶縁手段 25 によって電氣的に絶縁されている金属イオン源 9 にバイアス電圧を印加すると、金属イオンをさらに加速して基材 1 に照射することができる。ガスイオンと金属イオンは、基材 1 上で反応して、窒化チタンが基材 1 上に形成される。さらに基材 1 および基材ホルダー機構は、絶縁手段 23 により電氣的に絶縁されているので電源 26 によりバイアス電圧を印加すると、イオンをさらに加速して基材 1 に照射することが可能となる。また、このときの基材 1 に照射する窒素ガスイオンと金属イオンの比を変えることで、形成される窒化チタン系の膜組成を、例えば、Ti から Ti と  $Ti_2N$  の混晶、Ti と  $Ti_2N$  の混晶から  $Ti_2N$ 、 $Ti_2N$  から  $Ti_2N$  と  $TiN$  の混晶、 $Ti_2N$  と  $TiN$  の混晶から  $TiN$  へと連続的に変えることができる。

【0093】以上説明したように、この発明により、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成するようにしたので、剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができる。また金属イオンおよびガスイオンの加速エネルギーを大きくすることで、バルク結晶材料より天然では得られない高密度もしくは高硬度のハードコーティング膜を形成することも可能となる。また、金属イオンおよびガスイオンの相互作用により結晶構造や材料組成を自由にコントロールすることや、天然では得られない材料を蒸着することも可能となる。さらに、基材に照射する金属イオンとガスイオンの割合を変えることにより、ハードコーティング膜の組成を自由に制御できるようにしたので、例えば窒化チタン系の硬化層の窒素組成を連続的に変化させることが可能となり、このため、基材表面では Ti リッチの層とすることができるので基材との密着力を高めることができる。また硬度が高い  $Ti_2N$  と  $TiN$  混合層や、 $TiC$  との混晶層とすることができるので、従来の  $TiN$  より硬度を高くすることができる。また、組成を連続的に変化させたので膜歪が小さく切削中の剥離がおこりにくい

効果がある。

【0094】また図31において、電源26のバイアス電圧を0、すなわち基材1および基材ホルダー2をアース電位に保って、電源27によりガスイオン源10に正のバイアス電圧を印加して基材1にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源29により金属蒸発源9もしくは金属イオン源9に正のバイアス電圧を印加して基材1に金属元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、金属イオンおよびガスイオンの加速エネルギーを大きくすることで、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できるのはもちろんのこと、10 基材電位がアース電位であるため、基材ホルダー2、その回転手段および水冷手段を絶縁する必要がなくなる。また図31において、電源26のバイアス電圧を0、すなわち基材1および基材ホルダー2をアース電位に保って、電源27によりガスイオン源10に負のバイアス電圧を印加して基材1にガス元素の負イオンおよびガスイオン源から発生する電子を照射すると共に、電源29により金属蒸発源9もしくは金属イオン源9に正のバイアス電圧を印加して基材1に金属元素の正イオンを照射し20 ながら成膜すれば、正電荷である金属イオンと負電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射されるので荷電粒子の電荷量を中和して成膜が行われる。また基材電位がアース電位であるため、基材ホルダー機構を絶縁する必要がなくなる。

【0095】また図31において、電源26のバイアス電圧を0、すなわち基材1および基材ホルダー2をアース電位に保って、電源27によりガスイオン源10に正のバイアス電圧を印加して基材1にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源29により金属蒸発源9もしくは30 金属イオン源9に負のバイアス電圧を印加して基材1に金属元素の負イオンおよび金属イオン源から発生する電子を照射しながら成膜すれば、負電荷である金属イオンと正電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射されるので荷電粒子の電荷量を中和して成膜ができる。また基材電位がアース電位であるため、基材ホルダー機構を絶縁する必要がなくなる。また図31において、電源26により基材1および基材ホルダー2に負のバイアス電圧を印加する一方、電源27によりガスイオン源10をアースするか、または正のバイアス電圧を印40 加して基材1にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源29により金属蒸発源9もしくは金属イオン源9をアースするか、または正のバイアス電圧を印加して基材1に金属元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、金属イオン源およびガスイオン源がアース電位であっても、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できるばかりではなく、ガスイオン源の電位がアース電位または低いバイアス電圧であるためガスイオン源の電源の小型化が可能となる。

【0096】また図31において、電源26により基材 50

1および基材ホルダー2に負のバイアス電圧を印加する一方、電源27によりガスイオン源10をアースするか、または正のバイアス電圧を印加して基材1にガス元素の正イオンを照射すると共に、電源29により金属蒸発源9もしくは金属イオン源9を基材1の電位より大きな負の電位に保って基材1に金属元素の負イオンおよび金属イオン源から発生する電子を照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できる。また、正電荷である金属イオンと負電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和することができる。また図1において、電源26により基材1および基材ホルダー2に負のバイアス電圧を印加する一方、電源27によりガスイオン源10を基材1の電位より大きな負の電位に保って基材1にガス元素の負イオンおよびガスイオン源から発生する電子を照射すると共に、電源29により金属蒸発源9もしくは金属イオン源9をアースするか、または正のバイアス電圧を印加して基材1に金属元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できる。また、正電荷である金属イオンと負電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和することができる。

【0097】また図31において、電源26により基材1および基材ホルダー2に負のバイアス電圧を印加する一方、電源27によりガスイオン源10を基材の電位より大きな負の電位に保って基材1にガス元素の負イオンおよびガスイオン源から発生する電子を照射すると共に、電源29により金属蒸発源9もしくは金属イオン源9をアースするか、または正のバイアス電圧を印加して基材1に金属元素の正イオンを照射しながら成膜すれば、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成できる。また、正電荷である金属イオンと負電荷であるガスイオンおよび電子を基材表面に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和することができる。

【0098】また図31において、基材1および基材ホルダー2にバイアス電圧を印加する電源26からの出力電圧は、図24に示すような直流電圧、図25に示すような半波整流された負のバイアス電圧を印加する直流電圧、または図26に示すようなステップ状の負の電圧、または図27および図28に示すような負の電圧が印加される時間が正の電圧に印加される時間より長い交流電圧とするようにしたので、特にリップル率が低い電源を使わなくても、イオン源から発生する正イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）剝離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができる。また電源のコスト低減が容易で、小型化が可能である。また図31において、基材1および基材ホルダー2にバイアス電圧を印加



する電源26からの出力電圧は、図29に示すような正弦波状の交流電源、図30に示すようなステップ状の交流電源としたので、基材1に対して正電荷のイオンと負電荷のイオンおよび電子を基材表面に交互に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和して成膜ができる。また、イオンの加速エネルギーを大きくすることで、イオンを基材表面に打ち込んで（注入して）ハードコーティング膜を形成するようにしたので、剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができる。

【0099】また図31において、金属蒸発源もしくは金属イオン源9およびガスイオン源10および6にバイアス電圧を印加する電源27および29からの出力電圧は、図29に示すような正弦波状の交流電源、図30に示すようなステップ状の交流電源としたので、基材1に対して正電荷のイオンと負電荷のイオンおよび電子を基材表面に交互に照射するようにしたので荷電粒子の電荷量を中和して成膜ができる。また図31において、アルゴン（Ar）等の不活性ガス、または窒素ガス、水素ガス等のイオンをガスイオン源により発生させ、50～10keV程度のイオンの加速エネルギーと10～1000mA程度のイオン量で基材表面に照射して、基材を加熱するようにすれば、基材を加熱するヒーターが不要となる。

【0100】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明の請求項第1項は、基材表面にコーティングされたハードコーティング膜であって、このハードコーティング膜は、上記基材からハードコーティング膜の表面に向かって窒素組成が変化するTiNx（ $0 < x < 1$ ）であるので、基材表面ではTiリッチの層となっており、基材との密着力が向上するという効果を奏する。

【0101】この発明の請求項第2項は、ハードコーティング膜は、Ti、TiとTi<sub>2</sub>Nとの混晶、Ti<sub>2</sub>N、及びTi<sub>2</sub>NとTiNとの混晶の少なくとも1種を含むので、硬度が高いTi<sub>2</sub>NとTiN混合層が形成され、従来のTiNより硬度を高くすることができるという効果を奏する。

【0102】この発明の請求項第3項は、ハードコーティング膜は、TiCの混晶を含むので、従来のTiNより硬度を高くすることができるという効果を奏する。

【0103】この発明の請求項第4項は、基材表面の下地層は、1μm以下のTi層であるので、付着力の高いTi層のために硬化層との密着力を非常に高くすることができるという効果を奏する。

【0104】この発明の請求項第5項は、ハードコーティング膜の表面に、1μm以下のTiN層からなる表面保護層を設けたので、酸化反応等により経年劣化しやすいTi<sub>2</sub>NとTiN混合層を保護し、硬度等の優れた特性が長持ちするという効果を奏する。

【0105】この発明の請求項第6項は、ハードコーテ

ィング膜は、Tiの代わりにAl、W、Cr、Zr、B及びSiからなる群から選ばれた金属元素で置き換えたAlN系、WN系、CrN系、ZrN系、BN系及びSiN系の材料からなるので、Tiを他の金属で置き換えたハードコーティング膜に対しても同様に適用できるという効果を奏する。

【0106】この発明の請求項第7項は、基材表面にコーティングされたハードコーティング膜であって、このハードコーティング膜は、上記基材からハードコーティング膜の表面に向かって炭素組成が変化するTiCx（ $0 < x < 1$ ）であるので、基材表面ではTiリッチの層となっており、基材との密着力が向上するという効果を奏する。

【0107】この発明の請求項第8項は、ハードコーティング膜は、Ti、TiとTiCとの混晶、及びTiCの少なくとも1種を含むので、硬度が高いTiCとの混晶層が形成され、従来のTiNより硬度を高くすることができるという効果を奏する。

【0108】この発明の請求項第9項は、基材表面の下地層は、1μm以下のTi層であるので、付着力の高いTi層のために硬化層との密着力を非常に高くすることができるという効果を奏する。

【0109】この発明の請求項第10項は、ハードコーティング膜の表面に、1μm以下のTiN層からなる表面保護層を設けたので、酸化反応等により経年劣化しやすいTiCとの混晶層を保護し、硬度等の優れた特性が長持ちするという効果を奏する。

【0110】この発明の請求項第11項は、所定の真空度の保持された真空槽と、この真空槽内に配置された基材と、この基材を回転する回転機構と、上記基材を加熱又は冷却する基材温度調節機構と、上記基材の蒸着面に対向してして設けられ、少なくとも1種類以上の金属元素を含むガス及び非金属元素の混合ガスを解離又はイオン化して上記基材に照射する1個のガスイオン源とを備えたので、剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができるという効果を奏する。また、金属イオン源を使わないので、金属材料を補充する必要がなくなるという効果を奏する。

【0111】この発明の請求項第12項は、所定の真空度の保持された真空槽と、この真空槽内に配置された基材と、この基材を回転する回転機構と、上記基材を加熱又は冷却する基材温度調節機構と、上記基材の蒸着面に対向してして設けられ、少なくとも1種類以上の金属元素を含むガスを解離又はイオン化して上記基材に照射する金属イオン源と、上記基材の蒸着面に対向して設けられ、非金属元素の混合ガスを解離又はイオン化して上記基材に照射するガスイオン源とを備えたので、金属イオンやガスイオンの相互作用により結晶構造や材料組成を自由にコントロールすることができ、天然では得られない材料を蒸着することも可能となるという効果を奏す

る。

【0112】この発明の請求項第13項は、基材はその蒸着面を上向きにして配置したので、ガスイオン源又は金属イオン源をどのような下向きに置いても蒸着が可能であるため、例えば大重量の基材を真空槽の下側に置いて、下向きにイオンを照射して成膜することも可能となるという効果を奏する。

【0113】この発明の請求項第14項は、基材はその蒸着面を横向きにして配置したので、ガスイオン源又は金属イオン源をどのような向きにおいても蒸着が可能であるため、例えば大重量の基材を真空槽の側壁に置いて、横向きにイオンを照射して成膜することも可能となるという効果を奏する。

【0114】この発明の請求項第15項は、ガスイオン源又は金属イオン源を移動させながら蒸着を行うので、基材を回転させずに均一な成膜を行うことが可能となるという効果を奏する。

【0115】この発明の請求項第16項は、基材を所定の電圧にバイアスする第1のバイアス手段を設け、この第1のバイアス手段により基材をアース電位又は負の電位にバイアスし、ガスイオン源を所定の電圧にバイアスする第2のバイアス手段を設け、この第2のバイアス手段によりガスイオン源を上記基材の電位より高い電位にバイアスするので、ガスイオンの加速エネルギーを大きくして、より剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができるという効果を奏する。

【0116】この発明の請求項第17項は、第2のバイアス手段によりガスイオン源を基材の電位より低い電位にバイアスするので、ガスイオンの加速エネルギーを大きくして、より剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができるという効果を奏する。

【0117】この発明の請求項第18項は、基材を所定の電圧にバイアスする第1のバイアス手段を設け、この第1のバイアス手段により上記基材をアース電位又は負の電位にバイアスし、金属イオン源を所定の電圧にバイアスする第2のバイアス手段を設け、この第2のバイアス手段により上記金属イオン源を上記基材の電位より高く又は低くバイアスするので、金属イオン及びガスイオンの加速エネルギーを大きくすることで、より剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができるという効果を奏する。

【0118】この発明の請求項第19項は、ガスイオン源を所定の電位にバイアスする第3のバイアス手段を設け、この第3のバイアス手段により上記ガスイオン源を基材の電位より高く又は低くバイアスするので、金属イオン及びガスイオンの加速エネルギーを大きくすることで、より剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができるという効果を奏する。

【0119】この発明の請求項第20項は、第1、第2及び第3のバイアス手段は、直流電圧又は半波整流され

たバイアス電圧を印加する直流電源であるので、バイアス電圧を印加する電源として特にリップル率が低い電源を使わなくても、イオンを基材表面に打ち込んで剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができるという効果を奏する。

【0120】この発明の請求項第21項は、第2及び第3のバイアス手段は、正又は負の電圧がステップ状又は正弦波状に交互に印加される交流電源であるので、バイアス電圧を印加する電源として特にリップル率が低い電源を使わなくても、イオンを基材表面に打ち込んで剥離しにくいハードコーティング膜を蒸着することができるという効果を奏する。

【0121】この発明の請求項第22項は、ガスイオン源で発生したイオンを50～10keV程度のイオンの加速エネルギーと10～1000mA程度のイオン量で基材表面に照射することにより基材の加熱を行うので、基材を加熱するヒーターが不要となるという効果を奏する。

【0122】この発明の請求項第23項は、真空槽内で加速して輸送された金属又は金属イオンと、加速して輸送された非金属元素のガスイオンとの割合を変えてこれらを基材に照射することにより、ハードコーティング膜の組成を制御するので、ハードコーティング膜の組成を連続的に変化させることができ、膜歪が小さく切削中の剥離が起こりにくいという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施例1によるハードコーティング膜の蒸着装置を示す概略断面図である。

【図2】 この発明の実施例1により窒化チタン膜のX線回折による測定結果を示す線図である。

【図3】 この発明の実施例1により窒化チタン膜硬度の組成比依存性を示す図である。

【図4】 この発明の実施例2によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図5】 この発明の実施例3によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図6】 この発明の実施例4によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図7】 この発明の実施例5によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図8】 この発明の実施例6によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図9】 この発明の実施例7によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図10】 この発明の実施例8によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図11】 この発明の実施例9によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

【図12】 この発明の実施例10によるハードコーティング膜を示す側断面図である。

32

れるバイアス電圧の波形を示す線図である。

【図 26】 この発明の実施例 19～22により印加されるバイアス電圧の波形を示す線図である。

【図 27】 この発明の実施例 19～22により印加されるバイアス電圧の波形を示す線図である。

【図 28】 この発明の実施例 19～22により印加されるバイアス電圧の波形を示す線図である。

【図 29】 この発明の実施例 19～22 により印加されるバイアス電圧の波形を示す線図である。

10 【図30】 この発明の実施例19～22により印加されるバイアス電圧の波形を示す線図である。

【図 3 1】 この発明の実施例 2 2 によるハードコーティング膜の蒸着装置を示す概略断面図である。

【図 3 2】 従来のハードコーティング膜の蒸着装置を示す概略断面図である。

【図 3 3】 従来の蒸着装置で蒸着されたハードコーティング膜を示す側断面図である。

【符号の説明】

1 基材、2 基材ホルダー、3 真空槽、4 排気

20 系、5 ガス導入系、6 蒸発源、7 直流電源、8 室

化チタン膜、 9 金属イオン源、 10 ガスイオン源、

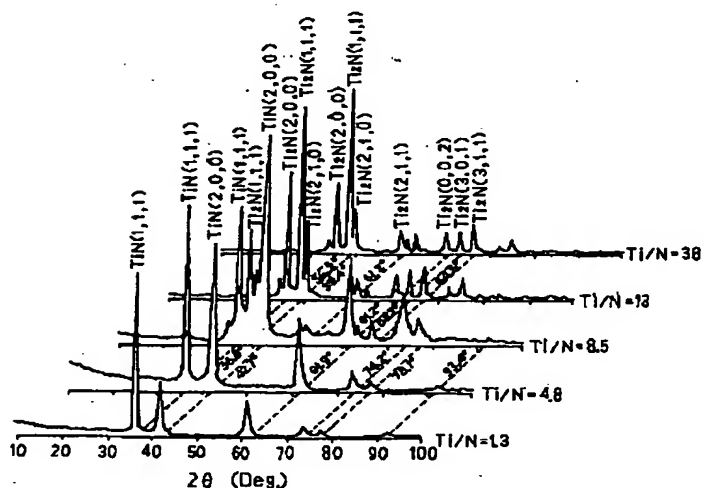
11~14、16、17 硬化層、15 下地層、18

表面保護層、20 回轉軸、21 加熱手段、22

冷却配管、23、25 絶縁手段、24 回転駆動系、2

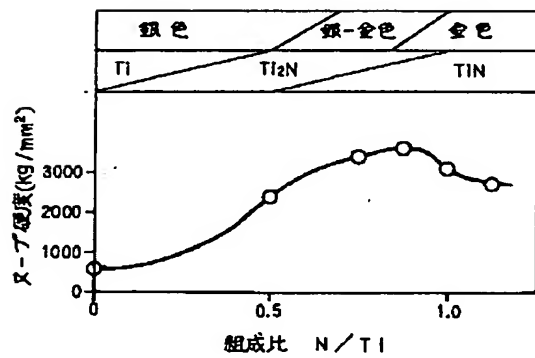
6、27、29 電源、28 ガス導入系。

【图 2】

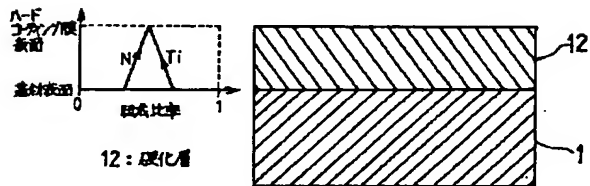


- 1: 基材
- 2: 基材ホルダー
- 3: 真空槽
- 4: 排気系
- 5: ガス導入系
- 9: 金属イオン源
- 10: ガスイオン源

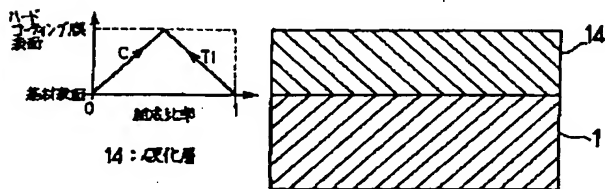
【図3】



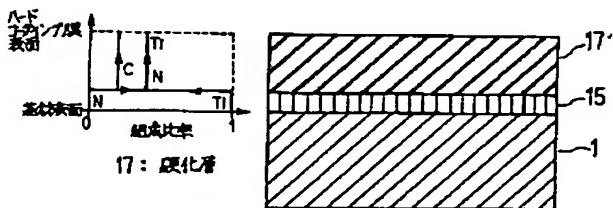
【図5】



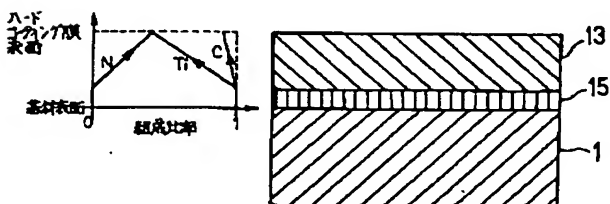
【図7】



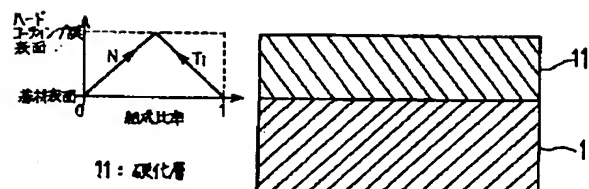
【図9】



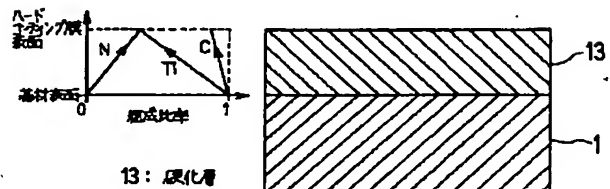
【図11】



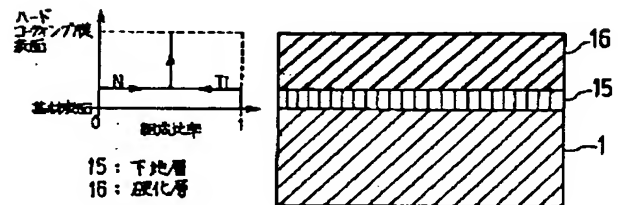
【図4】



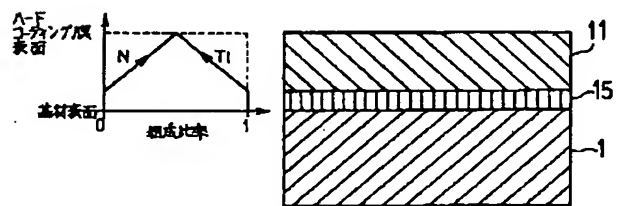
【図6】



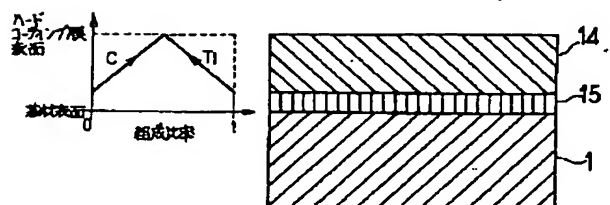
【図8】



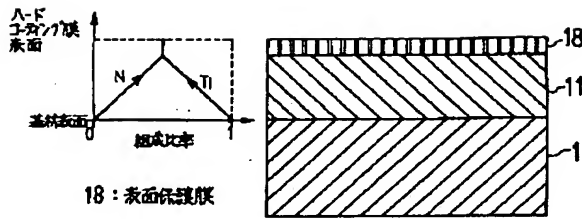
【図10】



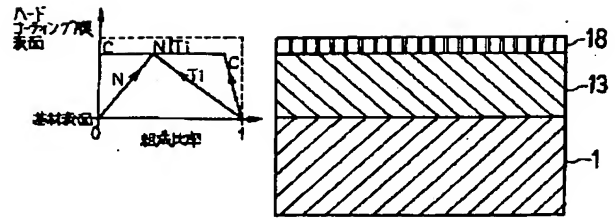
【図12】



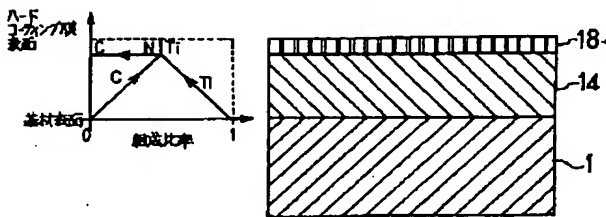
【図13】



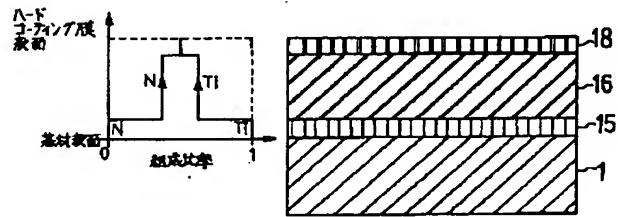
【図14】



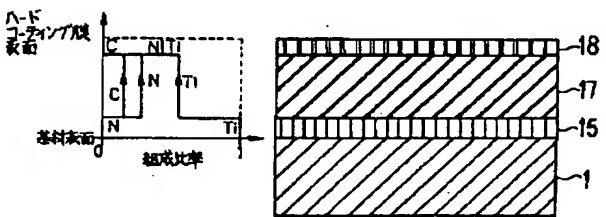
【図15】



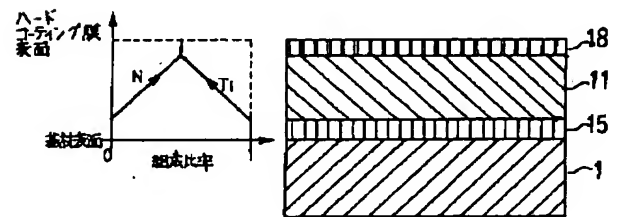
【図16】



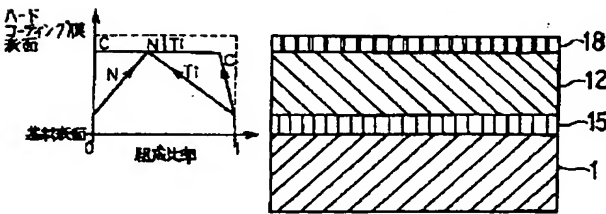
【図17】



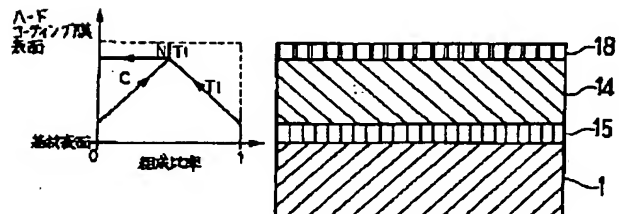
【図18】



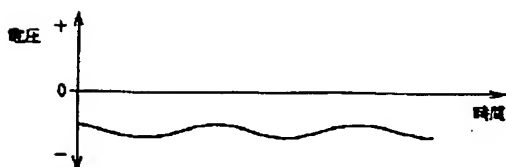
【図19】



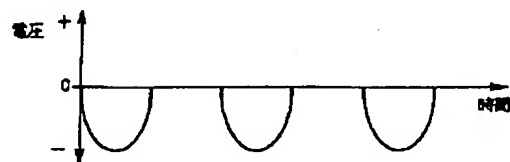
【図20】



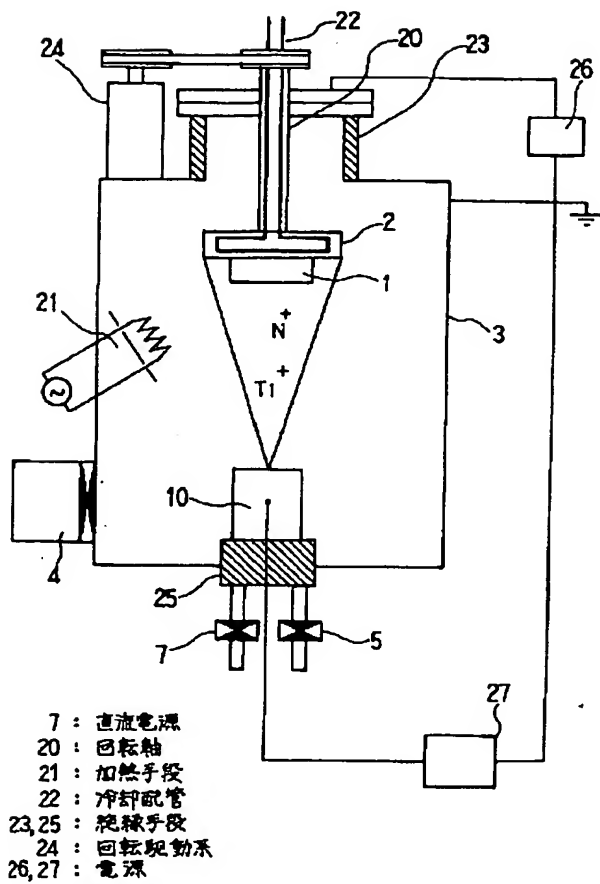
【図24】



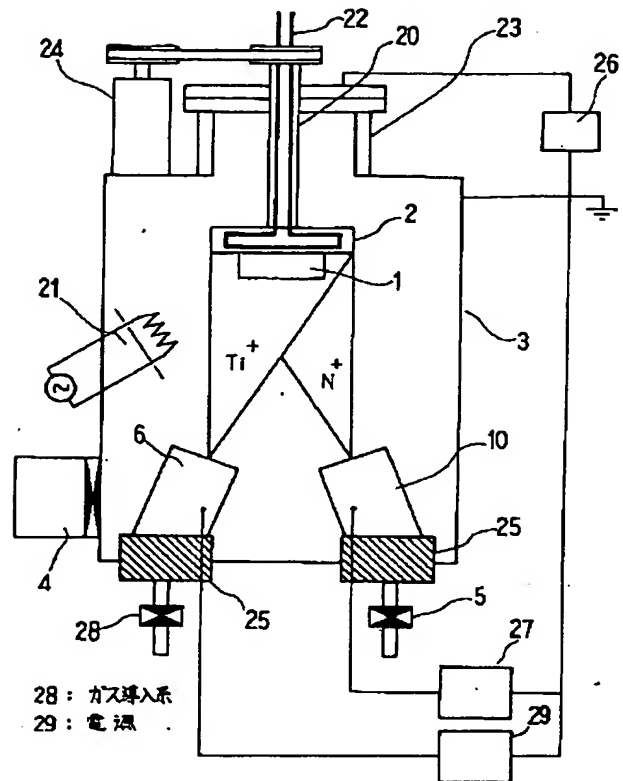
【図25】



【図21】

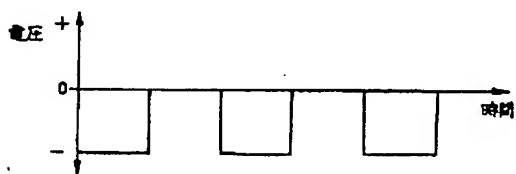


【図22】

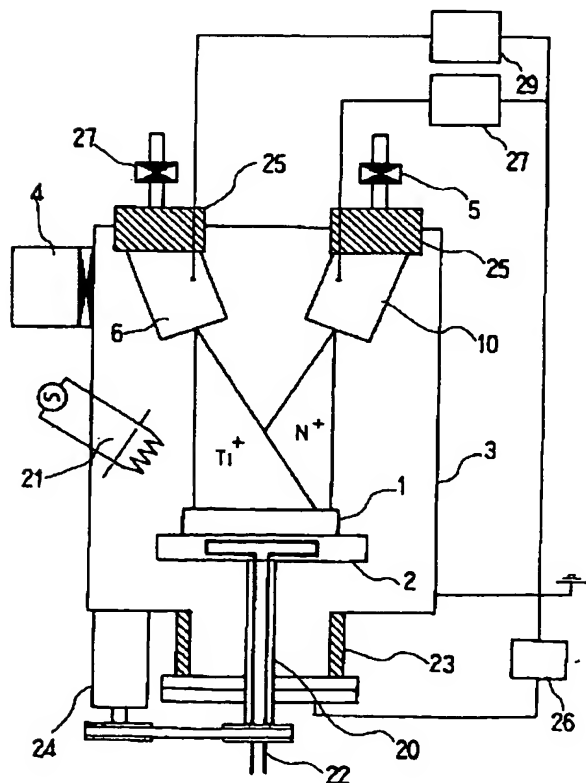
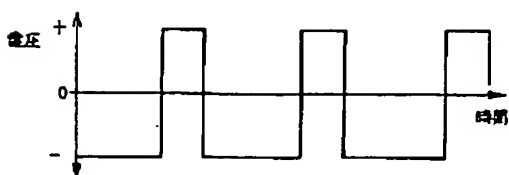


【図23】

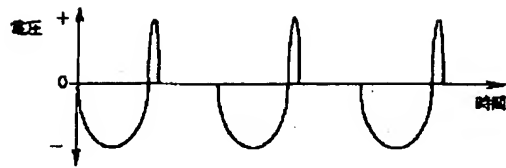
【図26】



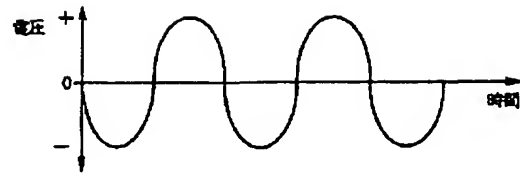
【図27】



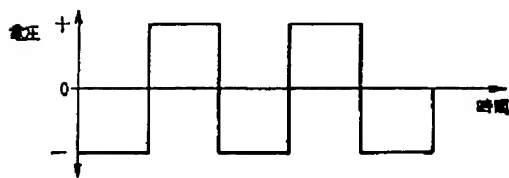
【図 28】



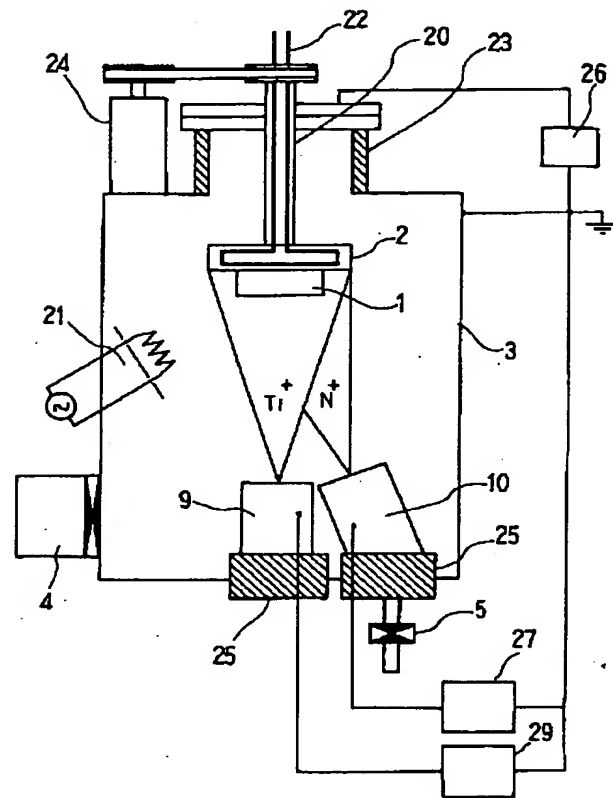
【図 29】



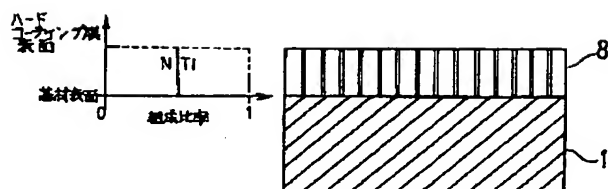
【図 30】



【図 31】



【図 33】



【図 32】

